

Série : E

N° d'ordre : 111

N° d'enregistrement au C.N.R.S.

A. O. 3595

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

François AUFAUVRE

Licencié ès Sciences

**Etude du Comportement des Anilines dans l'eau,
l'acétone et les mélanges eau-acétone**

soutenue le 13 Octobre 1969, devant la Commission d'examen :

Président : **M^{lle} M.-L. DONDON**

Membres du Jury

M. R. VESSIÈRE

M. J. LEMAIRE

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

François AUFAUVRE

Licencié en Sciences

**Etude du Comportement des Anilines dans l'eau.
Facétone et les mélanges eau-acétone**

Soutenue le 11 Octobre 1985, devant le Comité de l'Université

Président

M^r M.-L. DONDON

M. R. VESSIÈRE

Membres du Jury

M. J. LEMAIRE

Série : E

N° d'ordre : 111

N° d'enregistrement au C.N.R.S.

A. O. 3595

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

François AUFAUVRE

Licencié ès Sciences

**Etude du Comportement des Anilines dans l'eau,
l'acétone et les mélanges eau-acétone**

soutenue le 13 Octobre 1969, devant la Commission d'examen :

Président : **M^{lle} M.-L. DONDON**

Membres du Jury

M. R. VESSIÈRE

M. J. LEMAIRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546617_0032

PERSONNEL FACULTE DES SCIENCES ANNEE SCOLAIRE 1968-1969

Doyen : M. SAUREL Jean
 1er Assesseur : M. KOHLMULLER Robert
 2ème Assesseur : M. RAOULT Gaston

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie	T
M. BLANC Eugène	Mathématiques Pures	T
M. ROQUES Maurice	Géologie	T
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale	T
M. RAOULT Gaston	Physique	T
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	T.P.
M. AVAN Jean-Louis	Physique Expérimentale	T
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures	T
Mle BERTHET Ginette	Physique	T.P.
M. LOISEAU Jean	Botanique	T
M. COMBE René	Physique	T.P.
M. De PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
Mme AVAN Madeleine	Physique	T.P.
Mle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique	T.P.
M. DELOST Paul	Physiologie Animale	T.P.
M. SAUREL Jean	Physique	T.P.
M. VIALARD André	Chimie	T.P.
M. KOHLMULLER Robert	Chimie minérale	T
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre	T
M. COMBE Jean	Physique	T
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées	T
M. L'HERITIER Philippe	Génétique	T
M. VESSIERE Roger	Chimie Organique	T

PROFESSEUR ASSOCIE

M. ROCOS Pantelis Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. BATHIER Marcel	Physique
Mle DUCHER Suzanne	Chimie
M. FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M. ROCHE Jean	Physique (I.U.T.)

M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M. THOMAS Jean	Physique
M. BERNARD Maurice	Physique

MAITRES de CONFERENCES

M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBERE Paul	Chimie
M. SOULAGE René	Géophysique générale
M. DUFAURE Jean-Pierre	Zoologie
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M. COURDURIER Jean-Claude	Botanique
M. ARIBAUD François	Mathématiques Pures
M. GRAIN Jean	Zoologie
Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M. JEAN Claude	Physiologie Animale
M. MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M. VELLE G.	Psycho-physiologie
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie
M. LEMAIRE Jacques	Chimie
M. LEVY	Génie électrique (I.U.T.)
M. PRORIOI	Génie électrique (I.U.T.)

CHARGES d'ENSEIGNEMENT

M. CHADEYRAS	Mathématiques Pures
M. BOILLAT Guy	Mathématiques Pures
M. LE THANH PHONG	Mathématiques Pures
M. ROCHE Guy	Génie électrique (I.U.T.)
M. SCHMETTERER Léopold	Mathématiques Appliquées

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise

*A ma femme,
A mes enfants.*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de l'Université de Clermont-Ferrand, sous la direction de Mademoiselle M.L. DONDON, Professeur. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde reconnaissance pour nous avoir accueilli dans son laboratoire, et celle de notre gratitude pour les nombreux conseils éclairés qu'elle nous a prodigués.

Nous remercions également Monsieur R. VESSIERE, Professeur, et Monsieur J. LÉMAIRE, Maître de Conférences, qui ont bien voulu examiner ce travail et faire partie du jury chargé de le sanctionner.

Nous n'oublions pas qu'un certain nombre des résultats expérimentaux rapportés ici, ont été obtenus en collaboration avec des étudiants ayant préparé au laboratoire, un diplôme d'Etudes Supérieures. Nos remerciements vont aussi à chacun d'eux.

Enfin, si ce travail tend à mettre en évidence le rôle du milieu ambiant, nous devons dire que celui constitué par l'ensemble des membres du laboratoire de Chimie Générale, s'est révélé être particulièrement propice à nos recherches grâce à l'ambiance, à la fois amicale et laborieuse qui y règne. Que chacun de nos collègues veuille bien considérer que nous l'en remercions personnellement.

S O M M A I R E

Abstract

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
CHAPITRE I .- <u>GENERALITES</u>	4
I-1/ Constantes d'équilibre	4
I-2/ Concentration et activité	6
I-3/ Etat normal - Etat de référence	7
I-4/ Coefficients d'activité	8
CHAPITRE II .- <u>PRINCIPES des METHODES EXPERIMENTALES</u>	15
II-1/ Méthodes potentiométriques	15
II-1.a/ Mesures dans l'eau	18
II-1.b/ Mesures dans les mélanges eau-acétone	20
II-1.c/ Mesures dans l'acétone	25
II-2/ Méthodes conductométriques	27
II-3/ Méthodes spectrophotométriques	29
II-3.a/ Cas simplifié	30
II-3.b/ Cas général	33
CHAPITRE III .- <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	
III-1/ Mesures dans l'eau	36
III-1.a/ Influence de la force ionique	36
III-1.b/ Anilines substituées	37
III-2/ Mesures dans les mélanges eau-acétone	41
III-2.a/ Détermination de ϵ^θ	41
III-2.b/ pK_a des anilines v substituées	42
III-3/ Mesures dans l'acétone	60
III-3.a/ Dilution d'acide perchlorique	60
III-3.b/ Potentiel de double neutralisation	66
III-3.c/ Remarques	70
III-3.d/ Dissociations des sels d'amines	72
III-3.e/ Mesures spectrophotométriques	84
III-3.f/ Mesures spectrophotométriques et potentiométriques associées	102
III-4/ Conclusion du Chapitre III	110
CHAPITRE IV .- <u>ANALYSE des RESULTATS et ESSAI d'INTERPRETATION</u>	113
<u>CONCLUSION</u>	143
ANNEXE	144

TABLE des COURBES et FIGURES

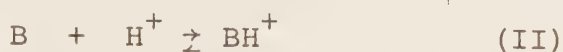
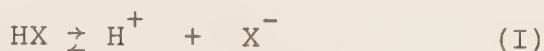
	Pages
1 - Variation du pK_a apparent de l'Aniline et de la N-Méthyl-aniline avec la force ionique	38
2 - Variation du pK_a calculé de l'Aniline et de la N-Méthyl-aniline avec la force ionique	39
3 - Détermination du pK_a de l'ortho-toluidine dans les mélanges eau-acétone à 15,6 et 60 % en poids d'acétone	46
4 - Détermination du pK_a de l'ortho-toluidine dans le solvant eau-acétone à 80 % en poids d'acétone	47
5 - Détermination du pK_a de la para-toluidine dans les mélanges eau-acétone à 15,6 et 20 % d'acétone	49
6 - Détermination du pK_a de la para-toluidine dans les mélanges eau-acétone à 30,40,60 et 70 % d'acétone	52
7 - Détermination du pK_a de la para-toluidine dans les mélanges eau-acétone à 80 et 90 % d'acétone	54
8 - Correction d'acidité	57
9 - Variation de la tension de diffusion calculée (éq.94) en fonction de $\log c_A$	62
10 - Etalonnage de la cellule galvanique avec jonction	63
11 - Exemples de courbes de neutralisation dans l'acétone	67
12 - Associations bases-cations dans l'acétone	76
13 - Variation de la conductivité équivalente des perchlorates d'amines en fonction de la molarité du sel	77
14 - Détermination de la conductivité équivalente à dilution infinie par approximations successives. Cas de l'Aniline	79
15 - - idem - Cas de la N-méthyl-aniline	80
16 - - idem - Cas de la N-éthyl-aniline	81
17 - Méthode de FMOSS. Courbe $Y = f(X)$	83

18 - Loi de Beer. Cas de l'ortho-nitro-aniline	86
19 - Loi de Beer. Cas de la para-nitro-aniline	87
20 - Influence de la concentration en acide sur le spectre d'absorption de l'ortho-nitro-aniline	88
21 - Influence de la concentration en acide sur le spectre d'absorption de la para-nitro-aniline	89
22 - Détermination graphique du pK_a de la para-nitro-aniline "milieu non anhydre"	92
23 - Détermination graphique du pK_a de la para-nitro-aniline "milieu anhydre"	94
24 - Détermination graphique du pK_a de l'ortho-nitro-aniline "milieu non anhydre"	96
25 - Influence de la concentration en acide sur le spectre d'absorption de la méta-nitro-aniline	98
26 - Comparaison des spectres d'absorption des formes neutres et protonées de la méta-nitro-aniline	99
27 - Comportement spectrophotométrique de la méta-nitro-aniline	101
28 - Titration spectrophotométrique de la para-nitro-aniline	105
29 - Titration spectrophotométrique de la para-nitro-aniline	106
30 - Titration spectrophotométrique de l'ortho-nitro-aniline	108
31 - Comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature. Cas de l'aniline	112
32 - Comportement des anilines en fonction de la teneur en acétone du solvant	115
33 - Comportement des ortho-toluidines en fonction de la teneur en acétone du solvant	116
34 - Comportement des méta-toluidines en fonction de la teneur en acétone du solvant	117
35 - Comportement des para-toluidines en fonction de la teneur en acétone du solvant	118
36 - Effet de milieu global sur la dissociation des anilines dans les mélanges eau-acétone	119

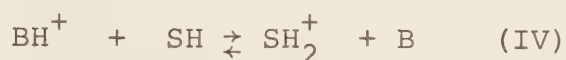
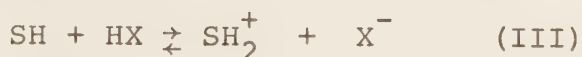
37 -	$pK_a = f(\log c_{H_2O})$	122
38 -	$pK_a + \log x_{H_2O} + \log (c_{H_2O} + c_S) = f(\log c_S)$	126
39 -	Comparaison des rôles respectifs des deux constituants du mélange solvant. Cas de l'aniline	131
40 -	- idem - Cas de la NN-diEthyl-aniline et de la N-Ethyl-aniline	133
41 -	Grandeurs de transfert dans les mélanges eau- acétone	142

INTRODUCTION

Les réactions de transferts protoniques, objet de ce travail, sont presque toujours étudiées en solvant liquide. Il n'y a qu'un petit nombre de solvants, tel que l'hexane, qui peuvent être considérés comme des milieux suffisamment inertes pour ne pas modifier la nature du transfert étudié. Beaucoup plus souvent, le solvant lui-même est un accepteur ou un donneur de proton. Au formalisme simple relatif au comportement d'un soluté acide (HX) ou basique (B), dissous dans un solvant (SH) :



il faut substituer une écriture représentant les équilibres de protolyse suivants :



L'importance de telles réactions dépend de plusieurs propriétés du solvant : sa constante diélectrique, son aptitude à solvater les ions et les molécules de l'acide ou de la base, et son propre caractère acide ou basique.

La constante diélectrique (ϵ) d'un solvant est une mesure de son influence sur les forces d'origine électrostatique, existant entre les ions. Le travail de séparation de SH_2^+ et X^- sera d'autant plus grand que la constante diélectrique du solvant sera plus petite. Nous devons donc nous attendre à ce que l'équilibre (III) soit davantage déplacé vers la droite, dans l'eau ($\epsilon = 78$ à 25°C) que dans l'éthanol ($\epsilon = 24$). Quand la constante diélectrique est très faible, comme dans le cas du benzène ($\epsilon = 2$), les ions issus du transfert protonique peuvent ne pas être séparés du tout et subsister uniquement sous forme de paires d'ions SH_2^+X^- .

On a longtemps attribué à la constante diélectrique une influence prépondérante. Il semble admis maintenant, comme le soulignent COX et Mc TIGUE (1), que pour les réactions sans variation globale de la charge, la constante diélectrique du solvant ait peu de relation avec la vitesse de déplacement de l'équilibre. Ce sont les interactions solvant-soluté, souvent tout à fait spécifiques de chaque espèce, qui sont prépondérantes.

Les conséquences cinétiques de la différence d'aptitude solvatante entre les solvants protiques susceptibles de participer à l'élaboration d'une liaison hydrogène et les solvants dipolaires aprotiques ont été développées par PARKER (2).

Les valeurs de coefficients d'activité du solvant montrent que l'énergie de solvation dipolaire aprotique des molécules polaires peut être jusqu'à cinquante fois plus grande que celle des solvants protiques, dans la mesure où le soluté n'est ni un donneur ni un accepteur trop puissant de liaison hydrogène.

Les solvants protiques et dipolaires aprotiques diffèrent par leur aptitude à solvater les anions. D'une façon presque générale, les solvants protiques sont le siège d'interactions avec les petits anions par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes. Les solvants dipolaires aprotiques, quant à eux, sont en général très polarisables et il résulte de leur polarisabilité réciproque avec les grands anions, de fortes interactions avec ces derniers, qui sont eux-mêmes polarisables.

C'est à ce sujet que PARKER (2) énonce le principe des acides et bases "durs" et "mous". Les anions "durs" exercent de fortes interactions avec les solvants protiques, qui sont "durs", tandis que les anions "mous" ont de fortes tendances à le faire avec les solvants dipolaires aprotiques qui eux-mêmes sont "mous".

Les réactions telles que celles exprimées par les équations (III) et (IV) dans lesquelles les protons sont transférés d'un acide au solvant ou du solvant à une base, dépendent du caractère acide ou basique du solvant lui-même.

On a souvent divisé les solvants en trois classes : ceux qui sont acides, ceux qui sont basiques et ceux dont le caractère amphotère les conduit à présenter à la fois et selon les cas des propriétés acides et basiques. Il nous paraît important d'insister sur le fait que les frontières entre les trois classes ainsi définies sont essentiellement mouvantes. D'autres solvants, tels que les hydrocarbures, sont répertoriés comme solvants inertes. Notons aussi que des solvants comme SO_2 liquide, évidemment inertes en tant qu'acides au sens de BRÖNSTED, peuvent se comporter comme des acides au sens de LEWIS.

Le rôle du milieu solvant dans les réactions (III) et (IV) n'est donc pas simple. Il l'est d'autant moins qu'on ne peut le considérer indépendamment de la nature du site réactionnel siège du transfert protonique et des modifications de structure dues au reste de la molécule du soluté.

En général, l'influence des substituants, étudiée dans un solvant donné, est assez bien représentée par des relations dites "extra-thermo-dynamiques", du type relation de HAMMETT par exemple.

L'influence des substituants, compte tenu de la variation du solvant, est plus difficile à décrire quantitativement par des lois simples, comme le montre le peu de succès, dans de nombreux cas, du postulat d'activité de GRUNWALD.

Pourtant, l'étude de l'influence de la variation régulière de structure, du soluté acide ou basique, et l'étude simultanée de l'influence des variations monotones des propriétés du milieu solvant, semblent bien être les seules démarches pouvant conduire à une connaissance complète des réactions de transfert protonique.

C'est sur ce problème que nous nous sommes penché, en étudiant une famille homogène de bases dans l'eau, les mélanges eau-acétone et l'acétone. Ceci nous aura permis de montrer une fois encore l'extrême complexité du problème.

Si la littérature rapporte assez souvent des travaux concernant la basicité des amines aliphatiques, il ne semble pas qu'il y ait beaucoup d'études systématiques de l'influence des radicaux alcoyles (méthyle et éthyle) sur la force des bases de la famille des anilines substituées. Cela explique que nous nous y soyons intéressé.

Quant au choix de l'eau, il n'est, il faut bien le dire, justifié que par son usage habituel comme solvant de référence, usage qui d'ailleurs ne simplifie pas les problèmes en raison de la structure complexe de ce liquide.

L'acétone est un solvant courant et cependant moins étudié du point de vue physico-chimique que ne le sont les alcools par exemple dont on connaît assez bien, maintenant, le comportement vis-à-vis des réactions de transferts protoniques grâce à de nombreuses études systématiques dont nous citerons surtout celles effectuées au laboratoire depuis quelques années (3) (4) (5) (6) (7).

CHAPITRE I

G E N E R A L I T E S

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

I - 1/ CONSTANTES d'EQUILIBRE

Les réactions de transfert protonique faisant intervenir les amines aromatiques (RN) dans un solvant (S) peuvent être représentées à l'aide du formalisme suivant :



dans lequel chaque espèce doit être considérée comme solvatée, d'une façon qui peut lui être spécifique, et qui implique la participation effective du solvant.

Du point de vue cinétique, la constante d'équilibre caractérisant la réaction (V), c'est-à-dire caractérisant l'acidité de l'acide conjugué de l'amine, est le quotient d'une constante de vitesse de dissociation k_1 et d'une constante de vitesse de protonation k_2 .

Il serait hasardeux de postuler, à priori, une variation similaire de ces deux constantes lors d'un changement de milieu solvant (8). Nous allons exprimer la constante d'équilibre de cette réaction en solution diluée à température et pression constantes.

Admettons tout d'abord que le système ne soit pas en équilibre. Si la réaction spontanée se produit de la gauche vers la droite, elle ne peut se faire que par disparition de dn_{RNH^+} moles de RNH^+ et entraîne la formation de dn_{RN} moles de RN et dn_H moles de H^+ , à condition de négliger la variation dn_S du nombre de moles "libres" de solvant, ce qui est justifié par le fait qu'il est toujours présent en quantité très supérieure à toutes les autres espèces, la variation d'enthalpie libre accompagnant la réaction sera :

$$\Delta G_{T,P} = \sum \mu_i dn_i \quad (1)$$

expression dans laquelle μ_i représente le potentiel chimique de l'espèce i défini dans une phase donnée par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2)$$

μ_i est l'enthalpie libre molaire partielle du constituant i .

S'il est nécessaire, par exemple, lorsqu'on voudra envisager des ΔG relatifs à des solvants différents, de désigner la phase considérée, on écrira μ_i^α le potentiel chimique de i dans la phase α , n_i^α le nombre de particules de i dans la phase α , etc...

Le potentiel chimique est relié à l'activité du constituant i dans la solution et à son potentiel chimique normal par l'équation (3)

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln a_i \quad (3)$$

(équation sur laquelle nous reviendrons).

Il est évident que les dn_{RNH^+} , dn_{RN} , dn_{H^+} sont proportionnels aux valeurs des coefficients stoechiométriques figurant dans l'équation de réaction, et qu'il est préférable de rapporter $\Delta G_{T,P}$ à ces valeurs, en écrivant :

$$\Delta G_{T,P} = (\mu_{\text{RN}} + \mu_{\text{H}^+}) - (\mu_{\text{RNH}^+}) \quad (4)$$

En portant les valeurs de μ_i de l'équation (3) dans l'équation (4), nous obtenons :

$$\Delta G_{T,P} = \mu_{\text{RN}}^\theta + RT \ln a_{\text{RN}} + \mu_{\text{H}^+}^\theta + RT \ln a_{\text{H}^+} - \mu_{\text{RNH}^+}^\theta - RT \ln a_{\text{RNH}^+} \quad (5)$$

La condition d'équilibre est :

$$\Delta G_{T,P} = 0 \quad (6)$$

Il s'en suit :

$$\mu_{\text{RN}}^\theta + \mu_{\text{H}^+}^\theta - \mu_{\text{RNH}^+}^\theta = -(RT \ln a_{\text{RN}} + RT \ln a_{\text{H}^+} - RT \ln a_{\text{RNH}^+}) \quad (7)$$

les activités considérées étant alors les activités à l'équilibre. Celles-ci ne sont donc pas indépendantes les unes des autres, mais reliées par :

$$\mu_{\text{RN}}^\theta + \mu_{\text{H}^+}^\theta - \mu_{\text{RNH}^+}^\theta = -RT \ln \frac{a_{\text{RN}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{RNH}^+}} \quad (8)$$

La somme $(\mu_{\text{RN}}^\theta + \mu_{\text{H}^+}^\theta - \mu_{\text{RNH}^+}^\theta)$, comme on le remarque en la comparant à l'équation (4), est la variation d'enthalpie libre normale, c'est-à-dire la variation d'enthalpie libre accompagnant la réaction lorsque les espèces concernées réagissent dans leur état normal, état que nous allons définir au paragraphe suivant.

Il vient :

$$\Delta G_{T,P}^{\theta} = - RT \ln \frac{a_{RN} \cdot a_{H^+}}{a_{RNH^+}} = - RT \ln K_a \quad (9)$$

C'est cette constante qui caractérise l'équilibre représenté par l'équation (V).

D'une façon tout à fait générale, pour une réaction réversible caractérisée en solution par l'équilibre :



si les activités des différents réactifs sont désignées par a_r avec $r = 0, 1, 2 \dots i$ et celles des produits par a_p avec $p = 0, 1, 2 \dots j$, on a :

$$\Delta G_{T,P}^{\theta} = - RT \left\{ \sum_{p=0}^j \ln a_p - \sum_{r=0}^i \ln a_r \right\} = - RT \ln \frac{\prod_{p=0}^j (a_p)}{\prod_{r=0}^i (a_r)} \quad (10)$$

La détermination des constantes d'équilibre se ramène donc dans la grande majorité des cas à la détermination des activités.

I - 2/ CONCENTRATIONS et ACTIVITES

Du point de vue de sa signification physique, la quantité μ_i est égale à la variation d'enthalpie libre de la solution, rapportée à une mole de soluté i , à température et pression constantes, lorsque la quantité du constituant i ajoutée tend vers zéro.

C'est une grandeur intensive, c'est-à-dire une quantité indépendante des variables extensives telles que le nombre total de moles du système.

En solution très diluée, la relation entre μ_i et la concentration (dans l'échelle molaire des concentrations)ⁱ est la suivante :

$$\mu_i = \mu_i^{\theta C} + RT \ln c_i \quad (11)$$

Puisqu'une molécule de soluté en solution très diluée n'est entourée que par des molécules de solvant, la quantité μ_i^{θ} est une mesure de l'enthalpie libre d'interaction entre une molécule de soluté et les molécules de solvant, ou, en d'autres termes, une mesure de la stabilité du soluté dans un environnement composé de solvant pur. Dans l'équation (11), le terme $\mu_i^{\theta C}$ n'est constant que dans la mesure où le milieu réactionnelⁱ reste constant quand varie la molarité, ce qui restreint son application au domaine

étroit des solutions très diluées.

Si l'on veut étendre ce domaine d'applications il faut :

- soit considérer $\mu_i^{\theta C}$ comme une variable,
- soit ajouter un terme correctif dépendant de la concentration et rendant compte des écarts à l'idéalité.

C'est cette dernière démarche qui est retenue, l'équation (11) devenant :

$$\mu_i = \mu_i^{\theta C} + RT \ln c_i + RT \ln y_i \quad (12)$$

La variable y_i est appelée coefficient d'activité (dans l'échelle molaire des concentrations).

L'activité, telle qu'elle apparaît dans (3) est le produit de la concentration par le coefficient d'activité. Par exemple :

$$a_i = c_i y_i \quad (13)$$

I - 3/ ETAT NORMAL - ETAT de REFERENCE

Comme c'est le cas pour toutes les fonctions d'énergie, la valeur absolue de μ_i ne peut pas être définie et seules les différences de potentiels chimiques (par ex. $\mu_i - \mu_i^{\theta C}$) ont une signification physique. Cependant, la quantité $\mu_i - \mu_i^{\theta C}$ n'est définie que dans la mesure où nous savons attribuer une valeur au terme $\ln y_i$.

L'état ou la solution, dans lequel $\ln y_i = 0$, est appelé état ou solution de référence. Son choix est arbitraire. Cependant, si l'on veut conserver la relation (11) pour les solutions diluées il faut que la solution de référence soit elle-même une solution diluée. L'état de référence est choisi, dans un solvant donné, comme celui de la solution infiniment diluée dans le solvant considéré.

L'état normal (on dit aussi état standard) est également choisi de façon arbitraire et ne correspond pas obligatoirement à une réalité physique. C'est l'état dans lequel se trouve une solution de concentration unité se comportant cependant comme une solution diluée idéale (coefficient d'activité égal à 1).

Cette définition correspond bien à l'équation (12), qui conduit à $\mu_i = \mu_i^{\theta C}$ quand $c_i = 1$ et $y_i = 1$.

Une solution dans l'état normal est donc une solution dans laquelle les interactions soluté-soluté sont inexistantes et où seules les interactions solvant-soluté sont à prendre en considération. On voit que la définition de l'état normal dépend du choix de l'état de référence.

Comme ce dernier, il est défini dans chaque solvant. On peut le décrire comme un état fictif idéal dans lequel, la concentration de l'espèce étudiée étant unité, les ions se trouvent dépourvus d'énergie cinétique de translation et à des distances suffisantes les uns des autres pour que les forces interioniques puissent être négligées (9).

Nous verrons plus tard comment l'analyse et l'interprétation des résultats acquis dans plusieurs solvants reviennent à relier entre eux les différents états normaux correspondants.

I - 4/ COEFFICIENTS d'ACTIVITES

Avant de décrire les méthodes employées pour la détermination des constantes d'équilibre, il nous faut nous étendre un peu sur les coefficients d'activité, tels qu'ils sont définis au paragraphe I - 2, et sur la façon dont on peut les évaluer.

Considérons un électrolyte qui se dissocie en deux ions, un cation de charge z_+ et un anion de charge z_- . La loi limite de DEBYE et HÜCKEL permet le calcul du coefficient d'activité moyen de l'électrolyte grâce à la relation :

$$-\log y_{\pm} = z_+ |z_-| A \sqrt{I} \quad (14)$$

Le facteur I est la force ionique de la solution, définie par :

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (15)$$

somme des produits des concentrations molaires par le carré des nombres de charges pour tous les ions présents dans la solution.

Le coefficient A, pente limite, dépend de la constante diélectrique du solvant, et de la température.

$$A = \frac{e^3}{2,303 k^{3/2}} \left(\frac{2 \pi N}{1000} \right)^{1/2} \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad (16)$$

avec e : charge de l'électron = $4,802 \cdot 10^{-10}$ ues cgs

k : cte de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-16}$ erg.K⁻¹. molécule⁻¹

N : nb d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$
 T : température absolue (en Kelvin)

Le coefficient d'activité moyen $y_{\pm}$ pour un électrolyte $X_{\nu_-} M_{\nu_+}$ se dissociant suivant :



est relié aux coefficients d'activité des ions par :

$$y_{\pm}^{\nu} = y_+^{\nu_+} \cdot y_-^{\nu_-} \quad (17)$$

L'équation (14) est une équation limite valable uniquement en solutions diluées. Elle peut conduire à des coefficients d'activité, entachés d'une erreur pouvant aller jusqu'à 5 % à des forces ioniques de l'ordre de 0,001 M. (10).

L'équation (18) s'applique avec davantage de rigueur dans un domaine de concentration plus étendu.

$$-\log y_{\pm} = \frac{Az_+ |z_-| \sqrt{I}}{1 + \beta a_i \sqrt{I}} \quad (18)$$

avec :

$$\beta = \left(\frac{8\pi N e^2}{1000 k} \right)^{1/2} \cdot \frac{10^{-8}}{(\epsilon T)^{1/2}} \quad (19)$$

expression dans laquelle a_i est la distance minimum d'approche des ions, considéré pratiquement comme un paramètre ajustable.

Il est utile de remarquer que l'expression :

$$\frac{A\sqrt{I}}{1 + \{\beta a_i + \Delta(\beta a_i)\}\sqrt{I}} \quad \text{est extrêmement voisine de l'expression :}$$

$$\frac{A\sqrt{I}}{(1 + \beta a_i \sqrt{I})} - A\Delta(\beta a_i)I \quad \text{dans la mesure où } \Delta(\beta a_i) \text{ est faible.}$$

Cela permet d'attribuer arbitrairement à a_i une valeur correcte en ordre de grandeur, puis d'écrire :

$$-\log y_{\pm} = \frac{z_+ |z_-| A \sqrt{I}}{(1 + \beta a_{\pm} \sqrt{I})} - B_{\pm} I \quad (20)$$

En fait, le terme linéaire rend compte de nombreux effets non incorporés dans le modèle simple de DEBYE et HÜCKEL.

Ce terme linéaire apparaît aussi dans un certain nombre d'expressions semblables à celle de DEBYE et HÜCKEL, mais tendant toutes à la rendre plus rigoureuse. Nous ne citons ici que celle de GUGGENHEIM (11) dans laquelle apparaît un terme exprimant l'influence des interactions spécifiques entre un ion de signe donné et tous les autres ions de signe opposé.

Pour un électrolyte 1-1,

$$\log y_{\pm} = - A |z_+ z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - \sum_M B_{MX} C_M \quad (21)$$

GUGGENHEIM et TURGEON (12) ont reporté un certain nombre de valeurs de B_{MX} , à différentes températures.

L'expérience ne peut conduire à mesurer que des coefficients d'activité moyens, produit de coefficients d'activité des ions. Bien que les coefficients d'activité ionique individuels n'aient pas de signification thermodynamique, c'est en fait ceux-ci que le modèle de DEBYE et HÜCKEL permet de calculer.

Il est important de ne pas perdre de vue les cinq hypothèses simplificatrices qui sont à la base des calculs :

- Les interactions ioniques sont complètement décrites par des forces d'origine coulombienne et toutes les autres forces inter-moléculaires peuvent être négligées,
- La constante diélectrique de la solution est égale à celle du solvant, on néglige toute variation de cette dernière qui serait due au sel dissous.
- On considère les ions comme de petites sphères chargées non polarisables qui possèdent des champs électriques à symétrie sphérique.
- L'énergie d'attraction interionique est petite devant l'énergie cinétique thermique.
- Les électrolytes forts sont complètement dissociés à toutes concentrations.

Ces hypothèses mettent en évidence par elles-mêmes les limites d'application des calculs dont elles constituent les fondements. Néanmoins, les vérifications expérimentales des lois de DEBYE et HÜCKEL sont suffisamment probantes dans de nombreux cas pour continuer à leur attribuer quelques crédits. Les calculs s'enchaînent comme suit : (13)

La moyenne dans le temps de la charge de n'importe quel élément de volume (dV), fixe, d'une solution d'électrolyte est nulle, puisque selon le principe d'électroneutralité, la probabilité de trouver des ions positifs ou des ions négatifs est la même en chaque point de la solution. Il s'en suit donc que la moyenne dans le temps, du potentiel d'un élément déterminé de volume, fixe par rapport à un autre, est nulle.

Nous pouvons cependant choisir un système de coordonnées mobiles, au lieu d'un système de coordonnées stationnaires, de telle sorte que l'origine du système soit reliée de façon rigide à un ion central arbitrairement choisi et se déplace avec lui.

Ainsi, à cause des forces électrostatiques, il y aura en moyenne davantage d'ions de charges opposées, dans un élément de volume entourant l'ion central. Il existera donc un potentiel électrostatique $\bar{\psi}$, défini par le travail $z_i e \bar{\psi}$ nécessaire pour transporter une charge $z_i e$ du potentiel zéro, à l'élément de volume dV considéré.

Le traitement mathématique du problème consiste à évaluer ce potentiel $\bar{\psi}$; on aboutit finalement à :

$$\bar{\psi} = \frac{z_i e}{\epsilon} \frac{\exp(\kappa a_i)}{1 + \kappa a_i} \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (22)$$

où a_i , comme nous l'avons déjà écrit, représente la distance minimum d'approche des ions à l'ion central, c'est donc un diamètre ionique moyen; r représente la distance de l'ion central à l'origine du système de coordonnées.

$$\kappa^2 = \frac{8\pi e^2 N}{1000 \epsilon kT} \cdot \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (23)$$

Ainsi κ^2 est proportionnel à la force ionique à température constante. L'inverse de κ a les dimensions d'une longueur, c'est le rayon de l'atmosphère ionique. En solution très diluée, le rayon de l'atmosphère ionique est beaucoup plus grand que le rayon ionique, cependant les deux rayons deviennent comparables aux concentrations plus élevées.

Le potentiel $\bar{\psi}$ est composé de deux parties : une partie qui est la contribution de l'ion central lui-même :

$$\psi'' = \frac{z_i e}{\epsilon r} \quad (24)$$

et une partie qui est la contribution des autres ions :

$$\bar{\psi}' = \bar{\psi} - \psi'' = \frac{z_i e}{\epsilon r} \left\{ \frac{\exp(\kappa a_i)}{1 + \kappa a_i} \cdot \exp(-\kappa r) - 1 \right\} \quad (25)$$

Finalement, ce que l'on désire calculer c'est le potentiel au point où est situé l'ion central, et dû à l'atmosphère ionique (à symétrie sphérique). C'est le potentiel donné par l'équation (25) pour $r = a$, soit :

$$\bar{\psi}'(r=a) = - \frac{z_i e}{\epsilon} \frac{\kappa}{(1 + \kappa a_i)} \quad (26)$$

L'énergie potentielle électrostatique de l'ion par rapport à l'atmosphère ionique est égale au produit de $\bar{\psi}'_{r=a}$ par la charge $z_i e$ de l'ion.

L'énergie électrique potentielle d'une mole d'ions i , par rapport à l'atmosphère ionique, est donc :

$$U = - \frac{z_i^2 e^2 N}{2\epsilon} \frac{\kappa}{(1 + \kappa a_i)} \quad (27)$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ rend compte du fait que chaque ion est pris deux fois en considération quand on fait la somme : une fois en tant qu'ion central et une fois comme faisant partie de l'atmosphère ionique.

Cette énergie d'interaction est naturellement égale à la différence entre le potentiel chimique dans l'état idéal, donnée par l'équation (22) et le potentiel chimique dans l'état réel. On a donc :

$$RT \ln y_i = - \frac{z_i^2 e^2 N}{2\epsilon} \frac{\kappa}{(1 + \kappa a_i)} \quad (28)$$

C'est à partir de cette expression du coefficient d'activité ionique que l'on déduit celle du coefficient d'activité moyen.

$$\ln y_{\pm}^v = \ln y_+^{v_+} + \ln y_-^{v_-}$$

$$v \ln y_{\pm} = v_+ \ln y_+ + v_- \ln y_-$$

$$\ln y_{\pm} = \frac{v_+ \ln y_+ + v_- \ln y_-}{v}$$

soit d'après (28) :

$$\ln y_{\pm} = - \frac{v_+ z_+^2 e^2 N}{v 2 \epsilon R T} \frac{\kappa}{(1 + \kappa a_i)} - \frac{v_- z_-^2 e^2 N}{v 2 \epsilon R T} \frac{\kappa}{(1 + \kappa a_i)}$$

$$\ln y_{\pm} = - \frac{e^2 \kappa}{2 \epsilon k T (1 + \kappa a_i)} \left(\frac{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2}{v} \right) \quad (29)$$

et en remarquant que :

$$\frac{1}{v} (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) = |z_+ z_-|$$

il vient, en remplaçant κ par sa valeur (équation 24) et en faisant la transformation logarithmes népériens en logarithmes décimaux :

$$\log y_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \beta a_i \sqrt{I}}$$

qui est l'équation (18) déjà écrite.

Nous avons cru bon devoir nous étendre un peu sur cet aspect du problème des activités, pour les raisons suivantes :

- Les méthodes de mesures des constantes d'équilibre dont nous n'oublions pas qu'elles sont nos préoccupations, se ramènent dans tous les cas à la détermination d'au moins une concentration des ions en solution. Nous parviendrons à l'activité par le calcul.

Nous serons amené à évaluer des coefficients d'activité moyens, mais aussi des coefficients d'activité individuels des ions.

Le développement précédent montre que, dans la mesure où les uns comme les autres sont basés sur le même modèle et issus du même calcul, ils ne sont ni davantage ni moins rigoureux les uns que les autres. Le crédit que l'on pourra leur accorder sera fonction de la dilution des solutions.

Ayant rappelé quelques généralités sur les constantes d'équilibre, nous allons maintenant exposer les principes des méthodes employées pour les mesurer, principes qui feront appel aux notions de solution dans l'état normal et dans l'état de référence, de coefficients d'activité, que nous venons d'évoquer à cette seule fin.

CHAPITRE II

P R I N C I P E S D E S M E T H O D E S
-:-:-:-:-

E X P E R I M E N T A L E S
-:-:-:-:-

Nous avons été amené, pour des raisons qui apparaîtront dans le développement de l'exposé, à utiliser trois techniques classiques, pas toujours indépendantes les unes des autres :

- la potentiométrie,
- la conductométrie,
- la spectrophotométrie

qui feront chacune l'objet d'un des prochains chapitres.

II - 1/ METHODES POTENTIOMETRIQUES

La potentiométrie est certainement la technique expérimentale la plus en vogue dans le domaine des solutions acides ou basiques. Elle est souvent d'une mise en oeuvre commode et d'une précision suffisante. Son emploi est tributaire de la définition de solutions tampons de pH connu, dans le solvant considéré.

Ce problème a été résolu depuis longtemps lorsque le solvant est l'eau et, grâce aux travaux de BATES et de ses collaborateurs (14) du N.B.S., il l'est aussi, avec de plus en plus de rigueur dans les mélanges hydroorganiques, lorsque le solvant organique est un alcool. Cette technique n'est pas limitée au seul cas où les solutions tampons de pH connu sont commercialisées, comme nous allons le voir pour les mélanges eau-acétone et pour l'acétone dans lesquels le N.B.S. ne semble pas avoir encore défini de solutions tampons de pH déterminé.

Les cellules galvaniques étudiées sont exclusivement de deux types : (la solution x est la solution étudiée contenant les espèces en équilibre)

1er type :

Conduc- teur A	Electrode interne (1)	Solution interne (2)	(3) Verre (3") (3')	Solution (4)	Ag (5)	Conduc- teur B
électrode de verre				AgCl (4')		

2ème type :

Conduc- teur A	Elect. interne (1)	Solu- tion interne (2)	(3) Verre (3") (3')	Solu- tion x (4)	KCl sat. (5)	Hg ₂ Cl ₂ (6)	Hg	Conduc- teur B
électrode de verre								

Elles correspondent bien à la définition des cellules galvaniques qui sont des séries de phases conductrices en contact deux à deux, dont une au moins est un électrolyte ou une solution d'électrolytes, les interfaces correspondantes étant sièges d'effets chimiques lors du passage du courant et les phases terminales étant identiques l'une à l'autre, aux points de vue chimique et physique, mais ayant en général des potentiels électriques intérieurs différents l'un de l'autre.

La tension électrique de la cellule galvanique est la différence de tension entre les conducteurs A et B. Elle est égale au potentiel électrique intérieur du premier pôle diminué de celui du second.

$$\text{On a : } U_{\text{rév}} = \phi_A - \phi_B$$

Nous n'insisterons pas sur les développements théoriques qui permettent d'explicitier la tension électrique réversible des cellules galvaniques. JUILLARD (8) a procédé à ce sujet à une mise au point complète dont nous utilisons les résultats.

La tension réversible $(U_{\text{rév}})_I$, de la cellule du premier type s'écrit :

$$F(U_{\text{rév}})_I = F\epsilon_V^\theta - \{ {}^{5,4'}\delta\mu_{\text{Ag}^+} + {}^{4,4'}\delta\mu_{\text{Cl}^-} + \mu_{\text{H}^+}^\dagger - k \log a_{\text{H}^+} - \mu_{\text{H}^+}^\theta \} \quad (30)$$

expression dans laquelle les lettres ont la signification suivante :

$k = 2,303 RT$

$R =$ constante des gaz parfaits

$T =$ température sur l'échelle Kelvin

$F =$ Le Faraday

$\epsilon_V^\theta =$ potentiel normal d'électrode (l'indice V indique qu'il s'agit du potentiel normal de l'électrode de verre)

$\mu_i =$ potentiel chimique de l'espèce i

Les chiffres placés en exposant représentent les diverses phases délimitées sur le schéma de la cellule

$$\alpha, \beta \delta\mu_i = \beta\mu_i - \alpha\mu_i \quad \text{variation du potentiel chimique de l'espèce i entre les phases } \alpha \text{ et } \beta$$

$\mu_i^\theta =$ potentiel chimique normal de i en solution dans la phase α

$\mu_i^\dagger$ = potentiel chimique normal de i à l'état gazeux

a_i^α = activité de l'espèce i dans la phase α définie comme au paragraphe I - 2.

Il ne nous paraît pas inopportun de rappeler ici les définitions extrêmement importantes qui suivent :

- La tension électrique relative d'une électrode (9) est, déduction faite des tensions de jonctions liquides, s'il y en a, la tension électrique d'une cellule galvanique comprenant successivement entre les deux pôles de même métal, l'électrode étudiée et une électrode de référence. Lorsque l'électrode de référence est l'électrode normale à hydrogène, la tension électrique relative d'électrode est alors appelée potentiel d'électrode.

Le potentiel normal d'électrode (9) est le potentiel d'électrode défini ci-dessus, pour un état d'équilibre électrochimique, lequel est souvent fictif, tel que le potentiel chimique de chaque constituant participant à la réaction à l'électrode soit numériquement égal au potentiel chimique normal de ce constituant à la température et à la pression donnée.

On montre que l'équation (30) s'écrit :

$$F(U_{\text{rév}})_I = F\varepsilon_V^\theta - F\varepsilon_{\text{Ag,AgCl}}^\theta + k\log^4 a_{\text{H}^+} + k\log^4 a_{\text{Cl}^-} \quad (31)$$

La tension électrique $(U_{\text{rév}})_{II}$ de la cellule du deuxième type s'écrit :

$$F(U_{\text{rév}})_{II} = F\varepsilon_V^\theta - F\varepsilon_C + F\phi_d + k\log^4 a_{\text{H}^+} \quad (32)$$

Dans cette expression ϕ_d représente la tension de diffusion entre les compartiments (4) et (5) de part et d'autre de la jonction liquide représentée par (»). Cette cellule, du deuxième type, a toujours été utilisée dans les conditions où les solvants des compartiments (4) et (5) sont identiques, ce qui permet d'évaluer ϕ_d par (15) :

$$\phi_d = + \frac{RT}{F} \int_4^5 \sum_i \left(\frac{\theta_i}{z_i} d\ln a_i \right) \equiv - E_j \quad (33)$$

où θ_i = nombre de transport de l'ion i

z_i = charge de l'ion i

a_i = activité de l'ion i

E_j = potentiel de jonction liquide

la sommation étant effectuée par rapport à tous les ions susceptibles de diffuser à travers la jonction, entre le compartiment (4) et le compartiment (5).

II - 1 a/ MESURES DANS L'EAU

Les mesures dans l'eau sont effectuées à l'aide de la cellule du deuxième type, par une méthode classique dont le principe est le suivant : toute autre partie de la cellule étant identique, la solution qui remplit le compartiment (4) est successivement une solution tampon de pH connu et la solution étudiée.

Dans ces conditions, les tensions électriques réversibles de cellule $(U_{rév})_{II\ x}$ dans le cas de la solution étudiée (x) et $(U_{rév})_{II\ r}$ dans le cas de la solution de référence (r), sont reliées entre elles par :

$$F^{r,x}_{\delta} (U_{rév})_{II} = F^{r,x}_{\delta} \Phi_d - k^{r,x}_{\delta} pH \quad (34)$$

expression qui en général se simplifie si la force ionique de la solution tampon de référence est voisine de celle de la solution étudiée, c'est-à-dire si on peut écrire :

$$F^{r,x}_{\delta} \Phi_d = 0$$

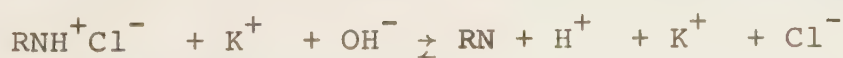
C'est donc sous la forme suivante que nous utiliserons la relation (34) :

$$F^{r,x}_{\delta} (U_{rév})_{II} = - k^{r,x}_{\delta} pH \quad (35)$$

qui permet de mesurer le pH de la solution étudiée, pH qui, une fois connu, permet d'évaluer le pK_a de la base étudiée

$$K_a = \frac{a_{RN} \cdot a_{H^+}}{a_{RNH^+}}$$

En effet, nous mesurons la variation de pH qui accompagne la neutralisation par la potasse d'une solution de chlorhydrate d'aniline. Le dosage peut être représenté par :



réaction qui se ramène à l'équilibre simple de dissociation de l'acide conjugué de la base (voir page 4) dans la mesure où le chlorhydrate peut être considéré comme totalement dissocié, ce qui est vrai en solution dans l'eau.

La formule d'Henderson nous fournit le pK_a apparent :

$$pK'_a = pH - \log \frac{b - (OH^-) + (H^+)}{a - b + (OH^-) - (H^+)} \quad (36)$$

avec :

a : concentration totale en acide

b : concentration totale en base ajoutée

(OH^-) et (H^+) sont respectivement les concentrations en ions hydroxyles et en protons issus de la dissociation de l'eau. (H^+) est négligeable dans les solutions étudiées de même que (OH^-) , jusqu'à une valeur de pH environ égale à 10.

A demi neutralisation, nous avons :

$$a = b = a_{1/2}$$

Il s'ensuit :

$$pK'_a = pH_{1/2}$$

On passe de la constante de dissociation apparente à la constante de dissociation "vraie" ou "thermodynamique" de la même façon que l'on passe des concentrations aux activités :

$$pK'_a = pH - \log \frac{c_{RN}}{c_{RNH}^+}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{c_{RN}}{c_{RNH}^+} - \log \frac{y_{RN}}{y_{RNH}^+}$$

L'usage veut, et cela est justifié au moins en solutions diluées, que l'on considère le coefficient d'activité des molécules neutres comme égal à l'unité.

Il vient donc :

$$pK_a = pK'_a + \log y_{RNH}^+$$

Toutes les solutions étudiées sont suffisamment diluées (voir parties expérimentales) pour permettre de calculer $\log y_{RNH}^+$ grâce à la loi de DEBYE et HÜCKEL, en utilisant la relation (28).

On peut aussi s'affranchir du calcul des coefficients

d'activité ionique en faisant varier la force ionique de la solution, amenée à une valeur déterminée par addition d'une quantité connue d'un sel complètement dissocié (KCl par exemple); l'extrapolation à force ionique nulle conduit au pK_a . Les deux méthodes conduisent à des résultats parfaitement concordants, comme le montrent les tableaux et les figures du chapitre III dans lequel nous avons groupé l'ensemble de nos résultats numériques.

II - 1 b/ MESURES DANS LES MELANGES EAU-ACETONE

Comme nous l'avons déjà dit page 15, il n'existe pas, à notre connaissance, de solutions tampons dans les mélanges eau-acétone pour lesquelles aient été publiées des valeurs précises de pH. La relation (35), qui se réfère à une solution de pH connu, permet d'éviter la détermination des "constantes" de la cellule utilisée qui apparaissent dans l'équation (32), à savoir : ε_V^θ et ε_C potentiels d'électrodes.

C'est la cellule du premier type que nous avons utilisée dans les mélanges eau-acétone. Elle est décrite page 15; rappelons simplement qu'elle est constituée par une électrode de verre et une électrode argent-chlorure d'argent, plongeant dans la solution étudiée. Sa tension électrique réversible s'écrit :

$$(U_{\text{rév}})_I = (U_{\text{rév}})_I^\theta + \frac{k}{F}(\log a_{H^+} + \log a_{Cl^-}) \quad (31a)$$

$(U_{\text{rév}})_I^\theta$, tension électrique réversible normale, regroupe justement ce que nous appelons plus haut les "constantes" de la cellule, ε_V^θ et $\varepsilon_{Ag,AgCl}^\theta$

Des considérations théoriques (8) montrent que ε_V^θ ne dépend pas de la nature de la phase qui emplit le compartiment que nous avons noté (4) dans le schéma de la cellule galvanique. Cette proposition a été vérifiée expérimentalement et en particulier dans les mélanges eau-acétone par J.P.MOREL, P.SEGUELA et J.C.PARIAUD (16) (17).

Si, de plus, le potentiel d'asymétrie de l'électrode de verre employée était rigoureusement nul, ε_V^θ ne dépendrait que de la nature de l'électrode interne et de la solution du compartiment (2). Si le potentiel d'asymétrie n'est pas nul, c'est le cas courant, ε_V^θ dépend alors aussi de la nature du verre qui constitue l'électrode et de sa structure.

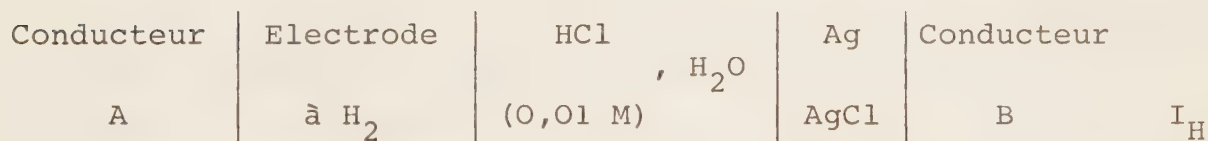
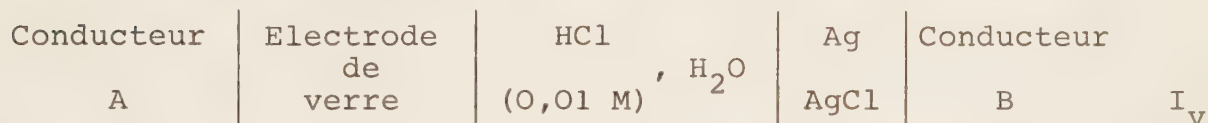
Dans tous les cas, ε_V^θ est indépendant du solvant de la solution étudiée et pourra donc être déterminé dans l'eau par exemple.

Nous voudrions faire ici la remarque suivante : quand nous parlons de structure du verre de l'électrode, il semble bien évident qu'il faille entendre, entre autres, état d'hydratation de la surface du verre. Ceci expliquerait les faibles écarts au principe énoncé ci-dessus, mis en évidence par certains auteurs (18) (19), le solvant pouvant modifier cet état d'hydratation en s'adsorbant à la surface de l'électrode.

Mais ces modifications dépendant essentiellement des conditions d'utilisation et en particulier de la méthode employée pour conserver l'électrode entre les mesures, le principe théorique, selon lequel ϵ_v^θ pour une électrode de verre donnée ne dépend pas de la solution externe, n'est pas mis en défaut par ces observations.

- Détermination de ϵ_v^θ

Imaginons les deux cellules galvaniques suivantes :



dont les tensions électriques réversibles s'écrivent respectivement :

$$F(U_{\text{rév}})_{I_V} = F\epsilon_v^\theta - F\epsilon_{\text{Ag,AgCl}}^\theta + 2k\log a_{\text{HCl}} \quad (37)$$

$$F(U_{\text{rév}})_{I_H} = F\epsilon_H^\theta - F\epsilon_{\text{Ag,AgCl}}^\theta + 2k\log a_{\text{HCl}} \quad (38)$$

L'électrode normale à H₂ est une électrode réversible à hydrogène plongée dans une solution où les ions hydrogène ont une activité égale à l'unité et en présence d'hydrogène gazeux sous une pression d'une atmosphère. On convient que la tension électrique normale de l'électrode à H₂ est égale à zéro. Il vient donc pour l'équation (38) :

$$F(U_{\text{rév}})_{I_H} = - F\epsilon_{\text{Ag,AgCl}}^\theta + 2k\log a_{\text{HCl}} \quad (38a)$$

On peut donc en déduire, en combinant (37) et (38a) :

$$\varepsilon_V^\theta = (U_{\text{rév}})_{I_V} - (U_{\text{rév}})_{I_H} \quad (39)$$

HARNED (20) a mesuré avec précision le potentiel normal de l'électrode Ag,AgCl, dans l'eau à 25°C, soit :

$\varepsilon_{\text{AgCl,Ag}}^\theta = 0,2224$ volts sur l'échelle molale. Il reporte aussi le coefficient d'activité moyen de HCl à une molalité 0,01 M, soit : $y_{\pm} = 0,9048$

On peut donc calculer :

$$(U_{\text{rév}})_{I_H} = -0,2224 + 0,1183 \log 9,048 \cdot 10^{-3}$$

$$(U_{\text{rév}})_{I_H} = -0,464 \text{ volts}$$

Et il vient :

$$\varepsilon_V^\theta = (U_{\text{rév}})_{I_V} + 0,464 \quad (40)$$

Il suffit donc de mesurer la force électromotrice (et donc $U_{\text{rév}}$) de la cellule I_V , qui comporte l'électrode de verre à étalonner, pour déterminer ε_V^θ .

REMARQUE : Cette opération est renouvelée souvent, dans le temps, et comme le montre le tableau IV du chapitre III conduit, avec une bonne approximation, à une valeur ε_V^θ inchangée bien que l'électrode de verre ait subi divers traitements pendant la période qui couvre les mesures rapportées, en particulier nombreux séjours en solvant non aqueux. Ceci confirme bien ce que nous disions plus haut au sujet de l'indépendance de ε_V^θ vis-à-vis de la solution externe.

- Mesure des constantes d'équilibre

Pour que la cellule décrite page 15 permette la mesure des activités, il faut encore connaître $\varepsilon_{\text{AgCl,Ag}}^\theta$.

La mesure du potentiel normal de l'électrode Ag,AgCl, dans les mélanges eau-acétone, a déjà fait l'objet des préoccupations d'un certain nombre d'auteurs, en particulier FEAKINS et FRENCH (21). Nous retiendrons pour notre part les valeurs déterminées par J.P.MOREL (17).

La solution 'x (voir page 15) est une solution tampon constituée par un mélange en quantités équimolaires de l'aniline étudiée et de son chlorhydrate. Dans ces conditions, la tension électrique réversible de la cellule peut s'explicitier en fonction des concentrations (ou des activités) des espèces en équilibre, de la façon suivante :

$$F(U_{\text{rév}})_I = F\varepsilon_v^\theta - F\varepsilon_{\text{Ag-AgCl}}^\theta + k \log a_{\text{H}^+} + k \log a_{\text{Cl}^-} \quad (30)$$

Posons : $\varepsilon^\theta = \varepsilon_v^\theta - \varepsilon_{\text{Ag-AgCl}}^\theta$

Il vient :

$$F(U_{\text{rév}})_I = F\varepsilon^\theta + k \log a_{\text{H}^+} + k \log a_{\text{Cl}^-}$$

$$F(U_{\text{rév}})_I = F\varepsilon^\theta - k\text{pH} + k \log c_{\text{Cl}^-} + k \log y_{\text{Cl}^-} \quad (41)$$

Si on considère le chlorhydrate comme complètement dissocié, et en notant $C_s = C_a$ les concentrations analytiques égales en aniline et en son sel, on peut écrire :

$$\text{p}(a_{\text{H}^+} \cdot y_{\text{Cl}^-}) = \log c_s - \frac{F}{k} \{ (U_{\text{rév}})_I - \varepsilon^\theta \} \quad (42)$$

Or :

$$\text{p}(a_{\text{H}^+} \cdot y_{\text{Cl}^-}) = \text{pK}_a - \log \frac{y_{\text{RNH}^+} \cdot y_{\text{Cl}^-}}{y_{\text{RN}}} - \log \frac{c_{\text{RNH}^+}}{c_{\text{RN}}} \quad (43)$$

On peut négliger les réactions d'additions entre les formes neutres et cationiques, c'est-à-dire négliger la présence de complexes d'association base-cation, mais il faut tenir compte de la dissociation propre de l'acide cationique; on a donc :

$$\frac{c_{\text{RNH}^+}}{c_{\text{RN}}} = \frac{c_s - c_{\text{H}^+} + c_{\text{OH}^-}}{c_s + c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-}}$$

En reportant cette expression dans (43) et en exprimant les coefficients d'activité par la loi de DEBYE et HÜCKEL, il vient :

$$\text{pK}_a = \log c_s - \frac{F}{k} \{ (U_{\text{rév}})_I - \varepsilon^\theta \} + \log \frac{c_s - c_{\text{H}^+} + c_{\text{OH}^-}}{c_s + c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-}} - \frac{2 A \sqrt{c_s}}{1 + \beta a_i \sqrt{c_s}} \quad (44)$$

D'autre part :

$$\begin{aligned} \log c_{H^+} &= -p(a_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-}) - \log \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \\ \log c_{H^+} &= -\log c_s + \frac{F}{k} \{ (U_{rév})_I - \varepsilon^\theta \} + \frac{2 A/c_s}{1+\beta a_i \sqrt{c_s}} \end{aligned} \quad (45)$$

et par suite :

$$\log c_{OH^-} = -p^s K_w - \log c_{H^+} \quad (46)$$

L'équation générale permettant de calculer le pK_a de l'aniline étudiée dans le solvant s , à partir des caractéristiques de la cellule galvanique (décrite page 15) et des concentrations analytiques de la solution, est l'ensemble des équations (44) (45) et (46).

Nous l'avons effectivement utilisée sous cette forme (voir résultats numériques). Cette équation peut également être vérifiée en faisant varier la concentration c_s tout en conservant constant le rapport $c_a/c_s = 1$.

Dans le cas de solutions suffisamment acides pour que l'on puisse négliger la concentration des ions OH^- devant celle des ions H^+ et devant celle du chlorhydrate, l'équation (44) s'écrit :

$$pK_a = \log c_s - \frac{F}{k} \{ (U_{rév})_I - \varepsilon^\theta \} + \log \frac{c_s - c_{H^+}}{c_s + c_{H^+}} - \frac{2 A/c_s}{1+\beta a_i \sqrt{c_s}} \quad (47)$$

Posons :

$$Y = \{ (U_{rév})_I - \varepsilon^\theta \} \frac{F}{k} \quad \text{et} \quad Z = \log c_s - \frac{2 A/c_s}{1+\beta a_i \sqrt{c_s}} \quad (48)$$

Si on ne fait pas de correction d'acidité, ce qui revient à négliger les ions H^+ devant c_s , on obtient :

$$Y = Z - pK'_a \quad (49)$$

En fait, les courbes obtenues ne sont alors des droites que dans un domaine assez restreint de concentrations (22) (23). Si on fait la correction nécessaire, on doit considérer l'équation (50) au lieu de l'équation (49).

$$Y = Z' - pK_a \quad (50)$$

avec :

$$Z' = Z + \log \frac{c_s - c_{H^+}}{c_s + c_{H^+}} \quad (51)$$

On doit alors, et alors seulement, obtenir une droite de pente 1 et d'ordonnée à l'origine égale à $(-pK_a)$, lorsque l'on trace la courbe représentative des variations de Y en fonction de Z'.

Notons que d'après les équations (45) et compte tenu des définitions (48), nous avons :

$$\text{Log } c_{H^+} = Y - Z$$

REMARQUE : On considère dans tout ceci que le coefficient de dissociation α du chlorhydrate est égal à 1. C'est aux fortes concentrations que cette hypothèse est la moins rigoureuse, mais c'est alors que la correction d'acidité est négligeable. Aux faibles concentrations, le sel peut être considéré comme totalement dissocié mais alors la correction d'acidité devient importante.

Les mesures ne sont exploitables que si c_s est suffisamment différent de c_{H^+} , donc à la condition que $\log c_s$ soit suffisamment supérieur à $(Y - Z)$, sinon on est amené à faire la différence et la somme des deux nombres très voisins, la précision sur le logarithme est alors très médiocre.

Nous avons donc deux procédés pour atteindre le pK_a des anilines étudiées :

- soit le calcul (application de l'équation 46)
- soit une méthode graphique (application de l'équation 50).

II - 1 c/ MESURES DANS L'ACETONE

Dans le solvant anhydre, nous ne connaissons pas davantage de solutions tampons de pH connu que dans les mélanges eau-acétone. Une difficulté supplémentaire provient du fonctionnement douteux de l'électrode Argent-Chlorure d'Argent. La formation de complexes argentiques n'est pas étrangère aux difficultés pratiques et théoriques rencontrées.

Par contre, plusieurs auteurs (24) (25) (26) (27) ont montré que le comportement de l'électrode de verre en milieu organique est totalement satisfaisant.

Nous utilisons donc la cellule galvanique du deuxième type dont nous rappelons le schéma ci-dessous :

Conducteur	Electrode de verre	Solution	KCl	Hg ₂ Cl ₂	Hg	Conducteur
A		x	sat			B
		(4)	(5)	(6)		

Dans tout ce qui suit, concernant cette cellule, il sera sous entendu que le solvant qui remplit le compartiment (4) est identique à celui qui remplit le compartiment (5) et qu'il s'agit de l'acétone.

La tension électrique réversible $(U_{\text{rév}})_{\text{II}}$ de cette cellule est donnée par l'équation (31) déjà écrite page 17 :

$$F(U_{\text{rév}})_{\text{II}} = F\epsilon_{\text{V}}^{\theta} - F\epsilon_{\text{C}} + F\phi_{\text{d}} + k \log a_{\text{H}}^{+} \quad (31)$$

Cette cellule permet la détermination du pH de la solution x si on sait évaluer ses caractéristiques $\epsilon_{\text{V}}^{\theta}$ et ϵ_{C} (ou la somme $\epsilon^{\theta} = \epsilon_{\text{V}}^{\theta} - \epsilon_{\text{C}}$) et la tension de diffusion ϕ_{d} .

$$pa_{\text{H}} = \frac{F}{k} \{ \epsilon^{\theta} - (U_{\text{rév}})_{\text{II}} \} + \frac{F}{k} \phi_{\text{d}} \quad (52)$$

Remarquons ici que la tension électrique de la cellule est égale à la tension chimique changée de signe à l'équilibre, tension chimique qui est identique à la grandeur couramment appelée force électromotrice de la cellule, d'où :

$$pa_{\text{H}} = \frac{F}{k} \{ \epsilon^{\theta} + E_{\text{II}} \} + \frac{F}{k} \phi_{\text{d}} \quad (53)$$

Si la solution x est une solution d'acide HA de molarité c_{HA} , et dont le coefficient de dissociation est α , on peut écrire :

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}} = \epsilon^{\theta} + \phi_{\text{d}} + \frac{k}{F} \log c_{\text{HA}} + \frac{k}{F} \log \alpha + \frac{k}{F} \log y_{\text{H}}^{+} \quad (54)$$

Si l'acide HA est un acide fort, donc presque totalement dissocié, le degré de dissociation est voisin de 1 et l'équation (54) s'écrit :

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}} = \epsilon^{\theta} + \phi_{\text{d}} + \frac{k}{F} \log c_{\text{HA}} + \frac{k}{F} \log y_{\text{H}}^{+} \quad (55)$$

Si la force ionique est maintenue constante, le coefficient d'activité y_{H}^{+} est une constante et la tension de diffusion peut aussi être considérée comme constante, alors la courbe représentative des variations de la tension électrique réversible exprimée en volt en fonction du logarithme de la molarité de l'acide est une droite de pente 0,059, à 25°C.

Cette droite permet de déterminer ε'^{θ} définie comme :

$$\varepsilon'^{\theta} = \varepsilon^{\theta} + \phi_d + \frac{k}{F} \log y_{H^+} \quad (56)$$

Neutralisons maintenant l'acide fort que contient la solution x, par la base dont on cherche à déterminer le pK_a et considérons le point de la courbe de neutralisation a correspondant à des concentrations égales en sel formé et en base (double neutralisation). En ce point : $c_s/c_b = 1$.

Si le sel RNHA peut être considéré comme totalement dissocié, on peut écrire, à partir de l'équation (31) et de l'équation (9) :

$$(U_{rév})_{II} = \varepsilon^{\theta} + \phi_d + \frac{k}{F} \log \frac{c_{RNH^+}}{c_{RN}} + \frac{k}{F} \log \frac{y_{RNH^+}}{y_{RN}} - \frac{k}{F} pK_a \quad (57)$$

A double neutralisation et à condition de pouvoir négliger les associations bases-cations, ce que justifie les résultats expérimentaux (voir page 72), on peut écrire (avec $y_{RN}=1$) :

$$(U_{rév})_{II} = \varepsilon^{\theta} + \phi_d + \frac{k}{F} \log y_{RNH^+} - \frac{k}{F} pK_a \quad (58)$$

équation qui permet de calculer pK_a . En effet, la première partie de l'expérience conduit à déterminer $\varepsilon^{\theta} + \phi_d$, à plusieurs forces ioniques, valeurs que l'on reporte dans (58).

L'acide fort employé est l'acide perchlorique (voir partie expérimentale). Nous avons donc fait l'hypothèse que les perchlorates d'aniline étaient fortement dissociés dans l'acétone. Ce n'est qu'une bonne approximation. Si l'on doit tenir compte du coefficient de dissociation (α_s) du perchlorate, l'équation (58) s'écrit :

$$(U_{rév})_{II} = \varepsilon^{\theta} + \phi_d + \frac{k}{F} \log y_{RNH^+} + \frac{k}{F} \log \alpha_s - \frac{k}{F} pK_a \quad (59)$$

Nous allons exposer dans le paragraphe suivant la méthode conductométrique qui permet d'évaluer α_s avec une précision moyenne mais, nous le verrons par la suite, suffisante dans le cas qui nous occupe.

II - 2/ METHODES CONDUCTOMETRIQUES

FUOSS (28) relie la conductivité équivalente au coefficient de dissociation d'un électrolyte en solution dans un solvant de constante diélectrique moyenne, par l'expression :

$$\Lambda_{\eta} = \Lambda^{\circ} - S(c\alpha)^{\frac{1}{2}} + Ec\alpha \log c\alpha + Jc\alpha - Kc\alpha y^2 \Lambda_{\eta} \quad (60)$$

où : $\Lambda_{\eta} = \Lambda(1 + Fc)$

équation dans laquelle les lettres ont la signification suivante:

Λ conductivité équivalente

Λ° conductivité équivalente à dilution infinie

η viscosité

F coefficient d'Einstein

$$F = \frac{2\pi N r^3}{300} \quad (\text{dans le cas où les deux ions issus de la dissociation du sel sont suffisamment volumineux})$$

c molarité

α coefficient de dissociation

K constante d'association

$$S = a\Lambda^{\circ} + b \quad E = E_1\Lambda^{\circ} - E_2$$

où a, b, E_1 , E_2 sont des constantes pour un solvant donné.

Après avoir posé :

$$\Lambda'_{\eta} = \Lambda_{\eta} + S(c\alpha)^{\frac{1}{2}} - Ec\alpha \log c\alpha \quad (61)$$

FUOSS définit de nouvelles variables :

$\Delta\Lambda = \Lambda'_{\eta} - \Lambda^{\circ}$ et $Y = \Delta\Lambda/c\alpha$ ainsi que $X = y^2\Lambda_{\eta}$
qui transforment l'équation de conductance en une équation linéaire.

$$Y = J - KX \quad (62)$$

qui permet de déterminer J et K.

Si on néglige les termes en E et J, qui sont de signes opposés, l'équation de conductance se réduit à :

$$\Lambda = \alpha(\Lambda^{\circ} - S\sqrt{c\alpha}) \quad (63)$$

qui est une forme modifiée de la loi de dilution d'Ostwald (29).

L'introduction d'une variable Z définie par :

$$Z = S(\Lambda^{\circ})^{\frac{3}{2}} (c\Lambda)^{\frac{1}{2}} \quad (64)$$

transforme l'équation (63) en l'équation (65) :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}\{F(Z)\}} \quad (65)$$

la fonction $F(Z)$ a été calculée par FUOSS (30).

La méthode proposée par FUOSS est finalement mise en oeuvre de la façon suivante : une valeur préliminaire de Λ^0 , obtenue par extrapolation de la courbe $\Lambda = f(\sqrt{c})$, est utilisée pour calculer S , E et Z . L'équation (65) permet alors le calcul de α . Remarquons que si on opère en solutions diluées le terme Fc reste très petit devant 1 et que, par suite :

$$\Lambda \approx \Lambda_\eta = \Lambda + Fc\Lambda$$

Par approximations successives, on détermine la vraie valeur de Λ^0 , la valeur correcte étant celle qui rend linéaire la fonction $Y = f(X)$. Alors α est calculé en seconde approximation par l'équation :

$$\alpha_2 = \Lambda_\eta / (\Lambda^0 - S\sqrt{c\alpha_1} + Ec\alpha_1 \log c\alpha_1 + Jc\alpha_1) \quad (66)$$

où dans le membre de droite on se sert de la première approximation pour α , et des valeurs que l'on vient d'obtenir pour Λ^0 et J .

Puis une seconde courbe est tracée, qui permet de déterminer K_a .

II - 3/ METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES

La méthode exposée au paragraphe II-1c (page 25) ne s'avère pas aussi satisfaisante à l'usage qu'il apparaît à première lecture, et ceci sera mis en évidence un peu plus loin quand nous rapporterons l'ensemble des résultats expérimentaux. Aussi, nous avons été amené à mesurer le pK_a d'anilines à l'aide de mesures spectrophotométriques.

Celles-ci ont été très utilisées pour l'étude des équilibres acides bases. Elles sont à la base des titrages avec indicateur effectués par KOLTHOFF et ses collaborateurs (31). Les premières mesures quantitatives remontent au travail de HALBAN (32) qui étudiait l'ionisation d'un acide faible, le 2 - 4 dinitrophénol. Quant aux ions anilinium, KILPATRICK (33) (34) a déterminé leurs constantes d'ionisation dans les solvants eau, méthanol anhydre et éthanol anhydre, en employant aussi une méthode colorimétrique.

Pour un acide AH (par exemple), la méthode classique que l'on trouve décrite dans de nombreux ouvrages, en particulier (35) (36) nécessite l'emploi de solutions tampons de pH connu. Elle implique que l'on compare les densités optiques D , D_1 et D_2 de trois solutions de même concentration totale en acides, mesurées dans des cellules de même épaisseur; D_1 se référant à une solution préparée en milieu très acide, D_2 à une solution préparée en milieu très basique et D à une solution préparée dans un tampon de pH intermédiaire, connu.

Le pK est alors représenté en fonction du pH de la solution tampon et de la fraction α de l'acide ionisé, par la relation :

$$pK = pH - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} - \log \frac{Y_{A^-}}{Y_{AH}}$$

où : $\alpha = \frac{D - D_1}{D_2 - D}$ et où Y_{A^-} et Y_{AH} sont les coefficients

d'activité de l'ion A^- et de la molécule neutre AH.

N'ayant pas la possibilité d'utiliser des solutions tampons de pH exactement connu, dans l'acétone, nous ne pouvons pas calculer les pK dans ce solvant grâce à cette relation. Néanmoins, il est possible, même en solution non tamponnée, de tirer partie de la spectrophotométrie pour mesurer les constantes de dissociation des acides cationiques.

Soit une base, indicateur coloré RN dont nous voulons déterminer, par spectrophotométrie, le pK_a. Nous adoptons les hypothèses suivantes généralement admises :

- la présence de l'anion X^- ne modifie pas le spectre d'absorption de l'ion RNH^+ .
- si l'absorption de RN est régie par la loi de Beer, celle de l'ion RNH^+ l'est aussi.

Rappelons d'autre part que pour un acide cationique tel que RNH^+ , la constante de dissociation exprimée en fonction des concentrations est identique à celle exprimée en fonction des activités, si l'on admet que les facteurs d'activité molaire Y_{H^+} et Y_{RNH^+} sont égaux, à une force ionique donnée et que

$$Y_{RN} = 1.$$

II - 3 a/

Envisageons d'abord le cas simple où la protonation de la base par un acide HX, conduit à la présence, à l'équilibre des seules espèces X^- et H^+ (n'absorbant pas dans le domaine de longueurs d'onde étudié), et des espèces RN et RNH^+ (susceptibles d'absorber). On suppose donc que l'on peut négliger les associations bases-cations.

On utilise les notations suivantes :

- coefficients d'extinction moléculaire

$$\begin{array}{l} \epsilon_1 \text{ de RN} \\ \epsilon_2 \text{ de } RNH^+ \end{array}$$

- concentrations en molarité

c totale (RN et RNH^+)

c_1 de RN et c_2 de RNH^+

c_A concentration totale en acide HX de coefficient de dissociation α .

- densités optiques

D de la solution contenant RN et RNH^+

D_1 et D_2 contributions respectives de RN et RNH^+ à la densité optique de la solution

D_0 d'une solution contenant la seule forme RN, à la concentration C .

$$K = K_a = K_c = \frac{a_{\text{RN}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{RNH}^+}} \approx \frac{c_{\text{RN}} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{RNH}^+}} = \frac{c_1 \cdot c_{\text{H}^+}}{c_2}$$

On commence par vérifier que la loi de variation de l'absorption de la forme neutre RN, en fonction de la concentration, est une loi linéaire :

$$D_0 = \epsilon_1 c \quad (67) \text{ loi de Beer}$$

Pour une solution contenant la base et son acide conjugué, nous avons :

$$D = D_1 + D_2 \quad \text{et} \quad C = C_1 + C_2$$

d'où l'on tire :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{c_1 (\epsilon_1 - \epsilon_2) + \epsilon_2 c}{\epsilon_1 c} \quad (68)$$

$$\text{Or : } \epsilon_2 = \frac{D - \epsilon_1 c_1}{c_2}, \text{ soit en reportant dans (68) :}$$

$$\frac{D}{D_0} = \frac{c_1}{c} \left(1 + \frac{c_1}{c_2}\right) - \frac{c_1}{c_2} \left(\frac{D}{\epsilon_1 c}\right) + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (69)$$

D'autre part :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{K}{c_{\text{H}^+}} \quad \text{et} \quad \frac{c}{c_1} = 1 + \frac{c_2}{c_1} \quad \text{d'où il vient : } \frac{c}{c_1} = 1 + \frac{c_{\text{H}^+}}{K}$$

Soit, en substituant dans (69) :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{\epsilon_2 c_{\text{H}^+} + \epsilon_1 K}{\epsilon_1 (c_{\text{H}^+} + K)} \quad (70)$$

Il est facile de démontrer que :

$$c_2 = \frac{D_O - D}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \quad \text{et} \quad c_{H^+} = \alpha c_A - \frac{D_O - D}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}$$

Il vient donc :

$$\frac{D}{D_O} = \frac{\varepsilon_2 (\alpha c_A - \frac{D_O - D}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}) + \varepsilon_1 K}{\varepsilon_1 K + \varepsilon_1 (\alpha c_A - \frac{D_O - D}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2})} \quad (71)$$

De l'équation (71) on déduit l'équation (72) :

$$\frac{D-D_O}{D_O} (\varepsilon_2 K + \varepsilon_2 \alpha c_A) + \frac{D}{D_O} (\varepsilon_1 K + \varepsilon_1 \alpha c_A + D - D_O) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} (\varepsilon_2 \alpha c_A + D - D_O) + \varepsilon_1 K \quad (72)$$

Posons, pour alléger l'écriture :

$$K + \alpha c_A = X$$

Introduisons X dans l'équation (72) qui devient après transformations :

$$\frac{D-D_O}{D_O} (\varepsilon_2 + \varepsilon_1) X = \alpha c_A \left(\frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1} - \varepsilon_1 \right) + \frac{D-D_O}{D_O} \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} D_O - D \right) \quad (73)$$

Soit :

$$\frac{D-D_O}{D_O} \{ (\varepsilon_2 + \varepsilon_1) X - \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} D_O - D \right) \} = \alpha c_A \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) (\varepsilon_2 + \varepsilon_1)}{\varepsilon_1} \quad (74)$$

D'où, en remplaçant X par sa valeur, on déduit :

$$K = \alpha c_A \left\{ \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) D_O}{\varepsilon_1 (D - D_O)} - 1 \right\} + \frac{\varepsilon_2 D_O - \varepsilon_1 D}{\varepsilon_1 (\varepsilon_2 + \varepsilon_1)} \quad (75)$$

$$K = \frac{\alpha c_A}{D - D_O} \left\{ \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} - 1 \right) D_O - D + D_O \right\} + \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} D_O - D \right) \left(\frac{1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} \right) \quad (76)$$

Il vient finalement :

$$K = \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} D_O - D \right) \left\{ \frac{\alpha^C_A}{D - D_O} + \frac{1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \right\} \quad (77)$$

équation qui relie la constante de dissociation de l'acide cationique à la concentration de l'acide ajouté à la solution de base et aux densités optiques. Cette équation est générale dans la mesure où l'on peut négliger les associations bases-cations.

Un cas particulier est celui où la forme cationique de la base n'absorbe pas à la longueur d'onde considérée. C'est celui des nitro-anilines, étudiées par cette technique (voir résultats expérimentaux). Dans ce cas : $\epsilon_2 = 0$

L'équation (77) s'écrit alors :

$$K = \left(\frac{\alpha^C_A}{D_O - D} - \frac{1}{\epsilon_1} \right) D \quad (78)$$

qu'on peut écrire, soit sous la forme :

$$pK = \log \frac{1}{D} - \log \left(\frac{\alpha^C_A}{D_O - D} - \frac{1}{\epsilon_1} \right) \quad (79)$$

soit encore sous la forme :

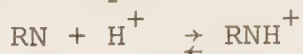
$$\frac{C_A \epsilon_1}{D_O - D} = \frac{K}{\alpha} \frac{\epsilon_1}{D} + \frac{1}{\alpha} \quad (80)$$

L'équation (80) est particulièrement intéressante car elle montre que la courbe représentative des variations de $\frac{C_A \epsilon_1}{D_O - D}$ en fonction de $\frac{1}{D}$ est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer respectivement α et K .

II - 3 b/

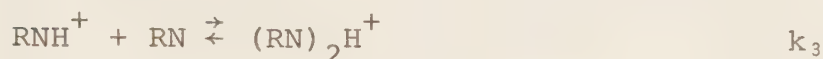
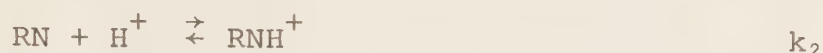
Nous avons jusqu'ici envisagé le cas où les seules espèces présentes dans la solution étaient les suivantes :

H^+ RNH^+ RN et X^- (toutes plus ou moins solvatées) ce qui correspond à l'équilibre simple :



Or, on sait que dans les milieux de constante diélectrique moyenne (ou faible), il n'est pas toujours justifié de négliger la formation des paires d'ions, et on est quelquefois conduit à envisager la formation de complexes d'association du type $(RN)_n H^+$, les résultats numériques montreront que c'est le cas pour la méta NA dans l'acétone.

Dans le cas le plus général, il faut écrire les équilibres suivants (nous limitons les associations base-cation à la formation du complexe d'addition du type $(RN)_2H^+$) lorsque l'agent de protonation est l'acide perchlorique:



Nous confondrons activités et concentrations. Les concentrations à l'équilibre de chaque espèce présente dans la solution doivent satisfaire aux conditions ci-après :

- condition d'électroneutralité :

$$c_{H^+} + c_{RNH^+} + c_{(RN)_2H^+} = c_{ClO_4^-} \quad (81)$$

- concentration totale :

$$c = c_{RN} + c_{RNH^+} + 2 \cdot c_{(RN)_2H^+} + c_{RNH^+, ClO_4^-} \quad (82)$$

La spectrophotométrie (dans le domaine visible) ne permettant pas de discerner les espèces RNH^+ et RNH^+, ClO_4^- , nous notons:

$$c_{RN} = c_1 \quad c_{RNH^+} + c_{RNH^+, ClO_4^-} = c_2 \quad c_{(RN)_2H^+} = c_3$$

Aux coefficients d'extinction moléculaires précédemment définis, ϵ_1 et ϵ_2 , nous ajoutons ϵ_3 caractérisant l'absorption du complexe base-cation. Nous pouvons encore écrire de façon tout à fait analogue à ce que nous avons écrit plus haut :

$$D = \epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \epsilon_3 c_3 \quad \text{et} \quad D_0 = \epsilon_1 c \quad (83)$$

Les calculs menés de façon similaire au cas le plus simple étudié jusqu'ici conduisent à écrire, au lieu de l'équation (69), l'équation (84) ci-dessous :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\epsilon_1 c_1 + \epsilon_3 c_3}{\epsilon_1} \cdot \left\{ 1 + \frac{c_1 + 2c_3}{c_2} \right\} - \frac{c_1 + 2c_3}{c_2} \cdot \frac{D}{\epsilon_1 c} + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (84)$$

Si maintenant on fait apparaître dans cette équation les différentes constantes d'équilibre, et en tenant compte du fait que l'expression $k_4 C_H^+ ClO_4^-$ est très petite devant 1, ce qui signifie que, à la fois l'acide perchlorique et les perchlorates sont fortement dissociés, nous obtenons l'équation (85) :

$$\frac{D}{D_O} = \frac{\epsilon_1 + k_2 C_H^+ (\epsilon_3 k_3 C_1 + \epsilon_2) + \epsilon_2 k_4 C_H^+ ClO_4^-}{\epsilon_1 \{1 + k_2 C_H^+ + (2k_3 C_1 + 1)\}} \quad (85)$$

Cette équation (85) est identique à l'équation (70) déjà écrite, et qui en constitue le cas particulier où l'on néglige les associations en paires d'ions et les additions bases-cations. En effet, si, dans l'équation (85) nous faisons :

$$C_H^+ ClO_4^- = 0 \quad \text{et} \quad k_3 = 0$$

nous obtenons l'équation (70) compte tenu du fait que $k_2 = \frac{1}{k}$

Envisageons encore le cas où $\epsilon_2 = 0$, l'équation (85) devient

$$\frac{D}{D_O} = \frac{\epsilon_1 + k_2 C_H^+ + \epsilon_3 k_3 C_1}{\epsilon_1 (1 + k_2 C_H^+ + 2k_2 k_3 C_H^+ C_1)} \quad (86)$$

Nous verrons ultérieurement (voir résultats expérimentaux) que cette équation permet bien d'analyser les courbes obtenues, dans le cas d'associations bases-cations.

EN RESUME : Pourvu que les coefficients de dissociations de l'acide et du sel soient voisins de 1, la densité optique de la solution contenant les diverses formes, protonées ou non de la base, et la densité optique de la solution ne contenant que la forme neutre mais à la même concentration totale, sont reliées par l'équation générale (86) écrite ci-dessus. Dans le cas où l'on peut négliger les associations bases-cations, cette équation se simplifie pour donner l'équation (80).

Nous terminons ici l'exposé des principes théoriques des méthodes de détermination des pK_a des bases dans l'eau, l'acétone et les mélanges eau-acétone.

Nous allons, dans le chapitre suivant, rapporter l'ensemble des résultats expérimentaux acquis au cours de cette étude. Un petit nombre d'entre eux a déjà fait l'objet de publications (37) (38) (39) (40). Nous reporterons au chapitre IV les essais d'interprétation des valeurs numériques.

CHAPITRE III

RESULTS EXPERIMENTAL

[illegible]

III - 1/ MESURES DANS L'EAU

La méthode est décrite au paragraphe (II - 1a) et les détails expérimentaux seront donnés en annexe.

III - 1 a/ VARIATION DU pK APPARENT AVEC LA FORCE IONIQUE

Nous donnons, dans les tableaux I et II, les valeurs de $pH_{1/2}$ (pH à demi neutralisation, au cours du dosage des chlorhydrates d'amines par la potasse) en fonction de la force ionique. La force ionique est fixée par addition de quantités déterminées de KCl. Cette étude concerne l'aniline (A) et la N-Méthylaniline (NMA).

TABLEAU I

Aniline à différentes forces ioniques
(échelles des concentrations molaires)

I	$pH_{1/2} = pK'_a$	$\sqrt{I}$	$-\log y_{RNH^+}$ (éq. 18)	pK_a	Moyenne
$2,30 \cdot 10^{-3}$	4,62	$4,80 \cdot 10^{-2}$	0,02	4,60	)
$2,15 \cdot 10^{-2}$	4,62	$1,46 \cdot 10^{-1}$	0,06	4,56	(
$4,18 \cdot 10^{-2}$	4,65	$2,04 \cdot 10^{-1}$	0,08	4,57	)
$6,15 \cdot 10^{-2}$	4,65	$2,48 \cdot 10^{-1}$	0,09	4,56	(
$8,13 \cdot 10^{-2}$	4,67	$2,85 \cdot 10^{-1}$	0,10	4,57	)
$10,0 \cdot 10^{-2}$	4,68	$3,16 \cdot 10^{-1}$	0,10 ₆	4,57	(
					)

La constance des valeurs de pK_a ainsi calculées justifie l'emploi de l'équation de DEBYE et HÜCKEL sous la forme :

$$-\log y_+ = \frac{A z_+^2 \sqrt{I}}{1 + \beta a_i \sqrt{I}} \quad (87)$$

identique à (18)

avec : $A = 0,509$ et $\beta a_i = 1,64$

Les courbes des fig. 1 et 2 permettent d'apprécier le domaine de validité des différentes formes de la loi de DEBYE et HÜCKEL.

TABLEAU II

N-Méthyl Aniline à différentes forces ioniques

I	$\text{pH}_{1/2} = \text{pK}'_a$	$\sqrt{I}$	$-\log Y_{\text{RNH}^+}$ (éq. 18)	pK_a
$1,8 \cdot 10^{-3}$	4,70	$4,2 \cdot 10^{-2}$	0,01	4,69
$2,2 \cdot 10^{-2}$	4,78	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,06	4,72
$4,2 \cdot 10^{-2}$	4,82	$2,05 \cdot 10^{-1}$	0,08	4,74
$6,2 \cdot 10^{-2}$	4,85	$2,48 \cdot 10^{-1}$	0,09	4,76
$8,14 \cdot 10^{-2}$	4,85	$2,85 \cdot 10^{-1}$	0,10	4,75
$10,14 \cdot 10^{-2}$	4,90	$3,18 \cdot 10^{-1}$	0,11	4,79

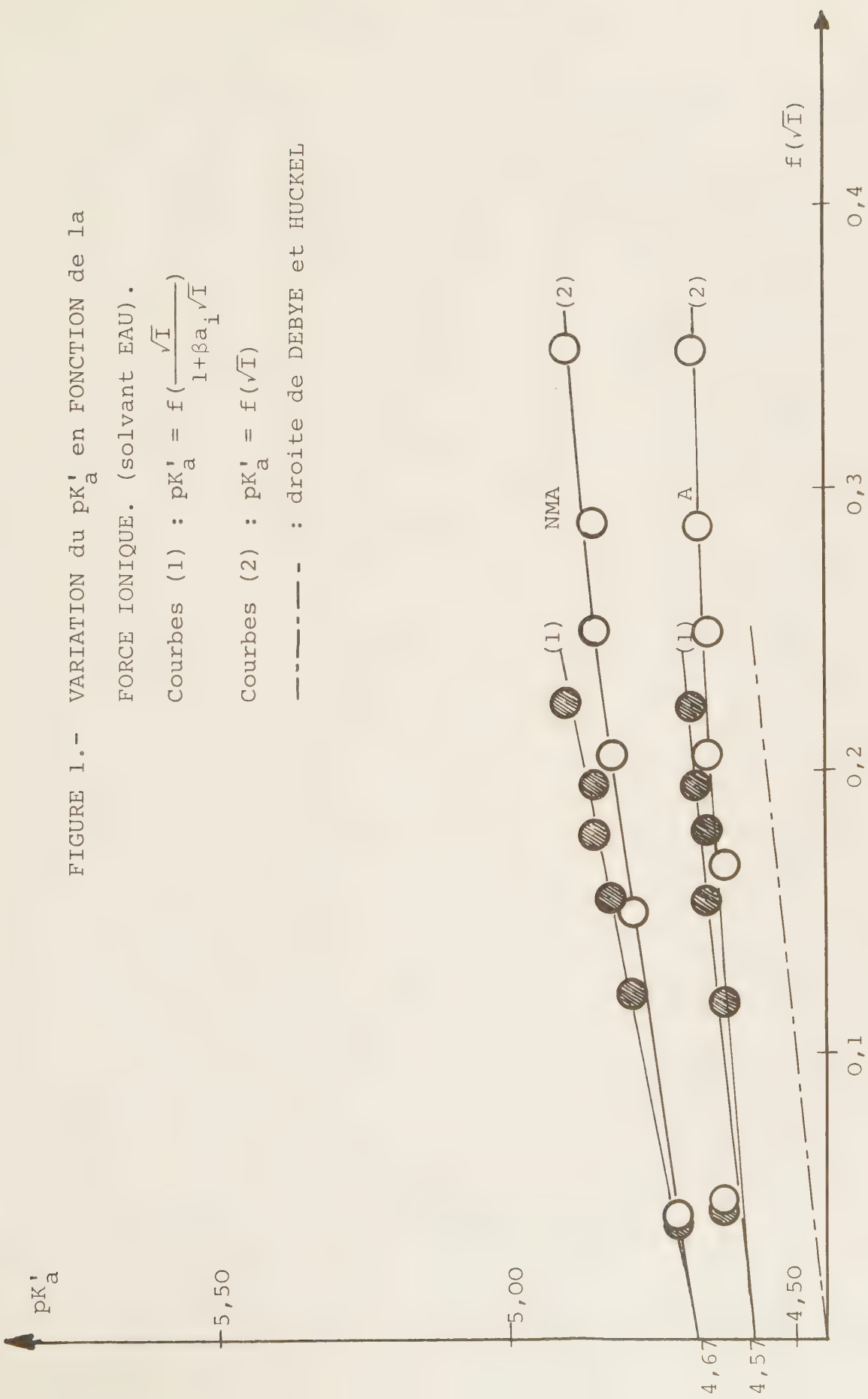
On doit noter que la vérification est moins rigoureuse dans le cas de la N-Méthyl Aniline, où l'on doit faire intervenir un terme linéaire en I aux fortes forces ioniques. Comme on l'a indiqué à la page 9, ceci peut être dû, soit à une valeur erronée du paramètre ajustable a_i , soit à la nécessité d'envisager un terme d'interactions spécifiques.

On peut cependant affirmer qu'aux forces ioniques inférieures à 10^{-2}M , la loi de DEBYE et HÜCKEL est applicable. Pour toutes les autres bases étudiées à une seule force ionique, on sera dans ce cas.

III - 1 b/ pK_a DES ANILINES SUBSTITUEES

Les résultats sont groupés dans le tableau III, où nous avons indiqué aussi les valeurs que l'on trouve dans la littérature.

A notre connaissance, on n'y trouve pas d'étude systématique de toute cette famille d'anilines et les valeurs données en référence ne proviennent pas toutes des mêmes méthodes expérimentales.



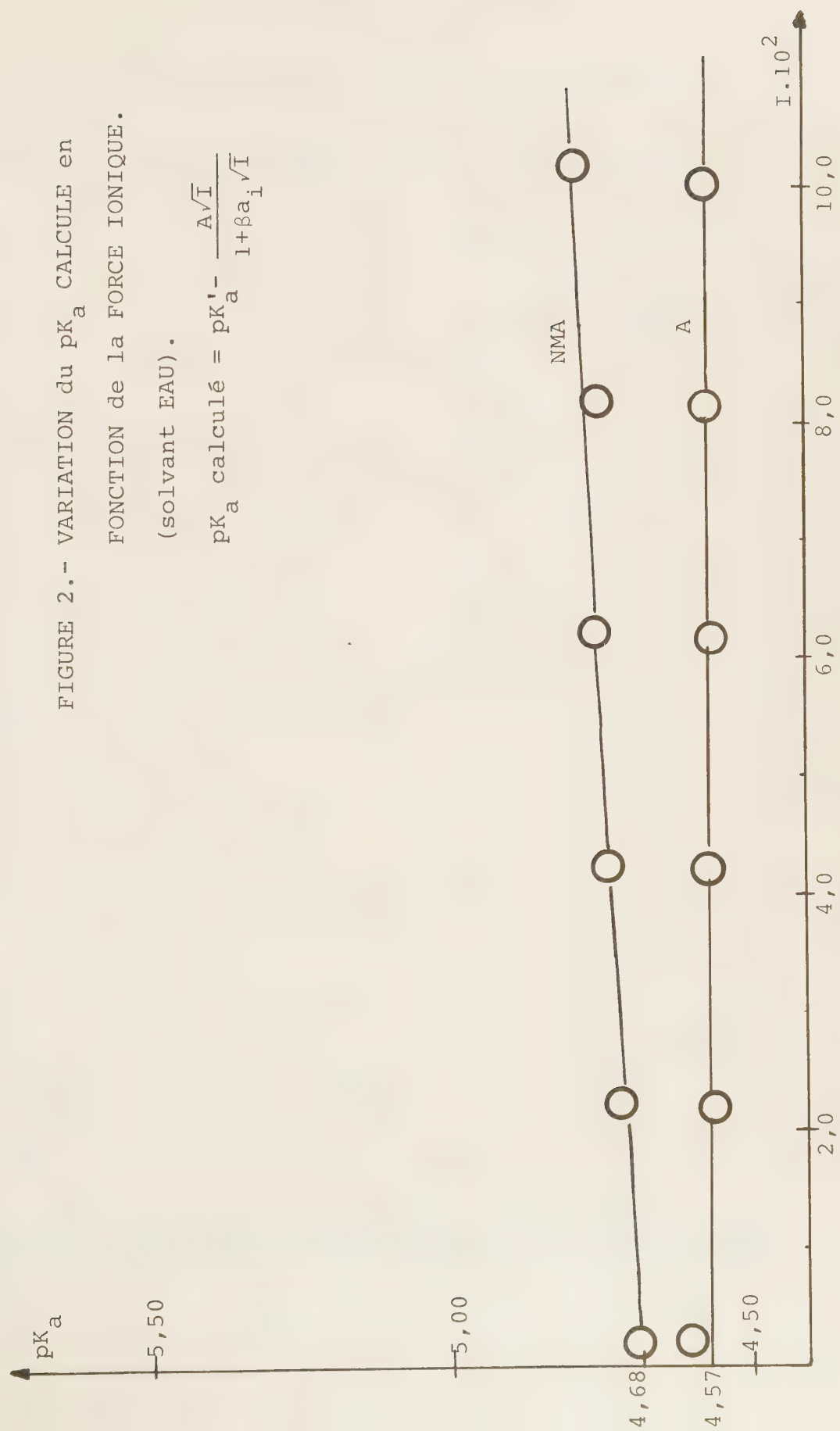


TABLEAU III

Valeurs des pK_a des Anilines substituées

(La température est 25°C sauf autre indication). On peut chiffrer l'incertitude sur nos valeurs de pK_a à $\pm 0,02$ unités.

Bases	pK_a mesu- rés	pK_a littéra- ture	Réfé- rences
Aniline (A) *	4,57	4,58	(41)
N-méthyl Aniline (NMA)	4,68	4,84	(42)
N-éthyl Aniline (NEA)	5,12	5,12 **	(42)
NN-diméthyl Aniline (NNdMA)		5,14	(15)
NN-diéthyl Aniline (NNdEA)	6,57	6,61 ***	(42)
Ortho-toluidine (OT)	4,40	4,39	(41)
N-méthyl O-toluidine (NMOT)	4,60	4,59	(15)
N-Ethyl O-toluidine (NEOT)	4,96	4,96	(42)
NN-diméthyl O-Toluidine (NNdMOT)	5,85	5,86	(41)
NN-diéthyl O-toluidine (NNdEOT)	7,20	7,24	(42)
Méta-toluidine (mT)	4,66	4,70	(42)
N-méthyl m-toluidine (NMmT)	4,85	4,94	(15)
N-éthyl-m-toluidine (NEmT)	5,25		
NN-diméthyl m-toluidine (NNdMmT)	5,22	5,24	(42)
NN-diéthyl-m-toluidine (NNdEmT)	6,70	7,00	(42)
Para toluidine (pT)	5,02	5,07	(15)
N-méthyl p. toluidine (NMpT)	5,25	5,33	(15)
N-Ethyl p-toluidine (NEpT)	5,57	5,72 ***	(42)
NN-diméthyl p-toluidine (NNdMpT)		5,50	(41)
NN-diéthyl p-toluidine (NNdEpT)	7,03	7,09	(15)

* les abréviations employées dans cette colonne le seront désormais dans tous les tableaux et figures suivantes.

** 24°C

*** 22°C

III - 2/ MESURES DANS LES MELANGES EAU-ACETONE

La méthode expérimentale est décrite au paragraphe II - 1 b page 20.

III - 2 a/ DETERMINATION de E_V^θ

Nous mesurons la force électromotrice de la cellule galvanique suivante :

Conducteur	Electrode	HCl(aq)	Ag	Conducteur	
A	de			B	I_V
	verre	0,01 N	AgCl		

ce qui permet la détermination de la tension électrique réversible de cette cellule et celle du potentiel normal de l'électrode de verre à l'aide de l'équation (40), page 22.

$$\varepsilon_V^\theta = (U_{\text{rév}})_{I_V} + 0,464 = - E_{I_V} + 0,464$$

Avec la même électrode de verre, nous avons procédé à cet "étalonnage" de nombreuses fois, pendant une période s'étalant sur plusieurs mois, l'électrode de verre servant aux mesures dans les mélanges eau-acétone entre deux étalonnages. Le tableau IV montre la bonne reproductibilité de la tension $(U_{\text{rév}})_{I_V}$

TABLEAU IV

$(U_{\text{rév}})_{I_V}^{\text{mV}}$	160,0	160,5	158,5	159,0	159,0	159,5	159,0	158,0	158,5	159,0
Date	17/1	7/2	9/2	11/2	23/2	7/3	22/3	18/4	25/4	5/5

Une moyenne portant sur 152 mesures conduit à énoncer le résultat suivant :

$$(U_{\text{rév}})_{I_V} \text{ en mV} = 159,2 \pm 1,5$$

Nous adoptons donc, pour le potentiel normal de l'électrode de verre utilisée :

$$\varepsilon_V^\theta = 159 + 464 = 623 \text{ mV} \pm 1,5 \text{ mV}$$

III - 2 b/ DETERMINATION DES pK_a DES ANILINES SUBSTITUEES

- Cas de l'ortho et de la para-toluidine : Nous dissociions les résultats concernant ces deux bases de ceux ayant trait aux autres anilines substituées, car nous les avons étudiées à plusieurs concentrations en chlorhydrate (voir page 24), en gardant le rapport $C_a/C_s = 1$.

La cellule galvanique est la même que ci-dessus, sa tension électrique réversible est reliée au pK_a par l'équation (47), écrite page 24, équation que nous avons exploitée sous la forme donnée par les équations (48) à (51) que nous rappelons ci-dessous :

$$\begin{aligned} Y &= \{ (U_{\text{rév}})_I - \varepsilon^\theta \} \frac{F}{k} \\ Z &= \log c_s - \frac{2 A/c_s}{1 + \beta a_1/c_s} \end{aligned} \quad (48)$$

$$Y = Z' - pK_a \quad (49)$$

$$Z' = Z + \log \frac{c_s - c_H^+}{c_s + c_H^+} \quad (51)$$

Les valeurs $\varepsilon_{\text{Ag,AgCl}}^\theta$ nécessaires aux calculs de ε^θ par $\varepsilon^\theta = \varepsilon_V^\theta - \varepsilon_{\text{Ag,AgCl}}^\theta$ sont celles déterminées par MOREL (17) et que nous reportons dans le tableau V.

TABLEAU V

$\varepsilon_{\text{Ag,AgCl}}^\theta$ dans les mélanges eau-acétone (17) (en mV)
(échelle molaire)

% en poids d'acétone	0	15,6*	20	30	40	60	70	80	90
$\varepsilon_{\text{Ag,AgCl}}^\theta$	222,2	210,0	206,0	195,5	183,0	141,0	108,0	51,0	-44

* valeur interpolée

Nous avons rassemblé dans les tableaux VI et VII les valeurs des constantes nécessaires aux calculs des coefficients d'activité ainsi que des différentes fonctions de c_s apparaissant dans l'équation (48)

TABLEAU VI

Constantes diélectriques et coefficients
de DEBYE et HÜCKEL

% Poids d'acétone	D	$D^{3/2}$	$D^{1/2}$	A	$\beta \cdot 10^{-8}$	βa_i
10	73,3	627,6	8,562	0,561	0,340	1,700
15,6	70,3	589,4	8,385	0,597	0,347	1,735
20	67,8	558,3	8,234	0,630	0,353	1,765
30	62,0	488,2	7,874	0,721	0,370	1,850
40	55,9	417,9	7,477	0,842	0,389	1,945
50	49,8	345,7	7,057	1,018	0,412	2,060
60	43,4	285,9	6,588	1,231	0,442	2,210
70	37,6	230,6	6,132	1,526	0,475	2,375
80	31,8	179,3	5,639	1,963	0,516	2,580
90	26,2	134,1	5,119	2,625	0,568	2,840
100	20,7	94,2	4,550	3,737	0,640	3,200

TABLEAU VII

Concentrations de sel employées. Fonctions de la
concentration nécessaires aux calculs

C_s	$\sqrt{C_s}$	$-\log c_s$
10^{-1}	0,316	1,000
$0,5 \cdot 10^{-1}$	0,224	1,301
10^{-2}	0,100	2,000
$0,75 \cdot 10^{-2}$	0,086 ₅	2,125
$0,50 \cdot 10^{-2}$	0,071	2,301
$0,25 \cdot 10^{-2}$	0,050	2,602
10^{-3}	0,032	3,000
$0,8 \cdot 10^{-3}$	0,028	3,097
$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,022	3,301

Nous rassemblons dans les tableaux et les figures suivantes les résultats numériques concernant l'ortho et la para-toluidine dans les mélanges eau-acétone.

TABLEAU VIII - Ortho-toluidine
Mélange à 15,6 % en poids d'acétone

c_s	-Y	-Z	$\log c_{H^+}$	$\log \frac{c_s - c_{H^+}}{c_s + c_{H^+}}$	z'
10^{-1}	5,33	1,244	$\bar{5},914$	0	-1,244
$5 \cdot 10^{-2}$	5,810	1,493	$\bar{5},678$	0	-1,493
10^{-2}	6,37	2,101	$\bar{5},731$	-0,004	-2,105
$7,5 \cdot 10^{-3}$	6,46	2,213	$\bar{5},753$	-0,006	-2,219
$5 \cdot 10^{-3}$	6,625	2,376	$\bar{5},751$	-0,009	-2,385
$2,5 \cdot 10^{-3}$	6,98	2,657	$\bar{5},677$	-0,016	-2,673
10^{-3}	7,285	3,036	$\bar{5},751$	-0,048	-3,084
$8 \cdot 10^{-4}$	7,44	3,129	$\bar{5},689$	-0,053	-3,182

TABLEAU IX - Ortho-toluidine
Mélange à 30 % en poids d'acétone

c_s	-Y	-Z	$\log c_{H^+}$	$\log \frac{c_s - c_{H^+}}{c_s + c_{H^+}}$	z'
10^{-1}	5,33	1,287	$\bar{5},957$	0	-1,287
$5 \cdot 10^{-2}$	5,67	1,529	$\bar{5},859$	-0,001	-1,530
10^{-2}	6,27	2,121	$\bar{5},851$	-0,007	-2,128
$7,5 \cdot 10^{-3}$	6,37	2,232	$\bar{5},862$	-0,009	-2,241
$5 \cdot 10^{-3}$	6,51	2,390	$\bar{5},880$	-0,013	-2,403
$2,5 \cdot 10^{-3}$	6,87	2,668	$\bar{5},798$	-0,022	-2,690
10^{-3}	7,23	3,043	$\bar{5},813$	-0,057	-3,100
$8 \cdot 10^{-4}$	7,37	3,136	$\bar{5},766$	-0,064	-3,200

TABLEAU X - Ortho-toluidine
Mélange à 60 % en poids d'acétone

c_s	-Y	-Z	$\log c_{H^+}$	$\log \frac{c_s - c_{H^+}}{c_s + c_{H^+}}$	Z'
10^{-1}	5,29	1,458	$\bar{4},168$	-0,001	-1,459
$5 \cdot 10^{-2}$	5,45	1,670	$\bar{4},220$	-0,003	-1,673
10^{-2}	5,90	2,202	$\bar{4},302$	-0,017	-2,219
$7,5 \cdot 10^{-3}$	5,96	2,302	$\bar{4},342$	-0,025	-2,327
$5 \cdot 10^{-3}$	6,095	2,451	$\bar{4},356$	-0,039	-2,490
$2,5 \cdot 10^{-3}$	6,43	2,713	$\bar{4},283$	-0,068	-2,781
10^{-3}	6,86	3,074	$\bar{4},214$	-0,144	-3,218
$8 \cdot 10^{-4}$	7,02	3,163	$\bar{4},143$	-0,152	-3,315
$5 \cdot 10^{-4}$	7,22	3,352	$\bar{4},132$	-0,241	-3,593

TABLEAU XI - Ortho-toluidine
Mélange à 80 % en poids d'acétone

c_s	-Y	-Z	$\log c_{H^+}$	$\log \frac{c_s - c_{H^+}}{c_s + c_{H^+}}$	Z'
10^{-2}	5,97	2,408	$\bar{4},438$	-0,024	-2,432
$5 \cdot 10^{-3}$	6,25	2,611	$\bar{4},361$	-0,040	-2,651
$2,5 \cdot 10^{-3}$	6,50	2,829	$\bar{4},329$	-0,075	-2,904
10^{-3}	6,89	3,150	$\bar{4},260$	-0,160	-3,310
$8 \cdot 10^{-4}$	6,97	3,231	$\bar{4},261$	-0,202	-3,433
$5 \cdot 10^{-4}$	7,21	3,409	$\bar{4},199$	-0,284	-3,693

FIGURE 3.- VARIATION de Y en
FONCTION de Z'.

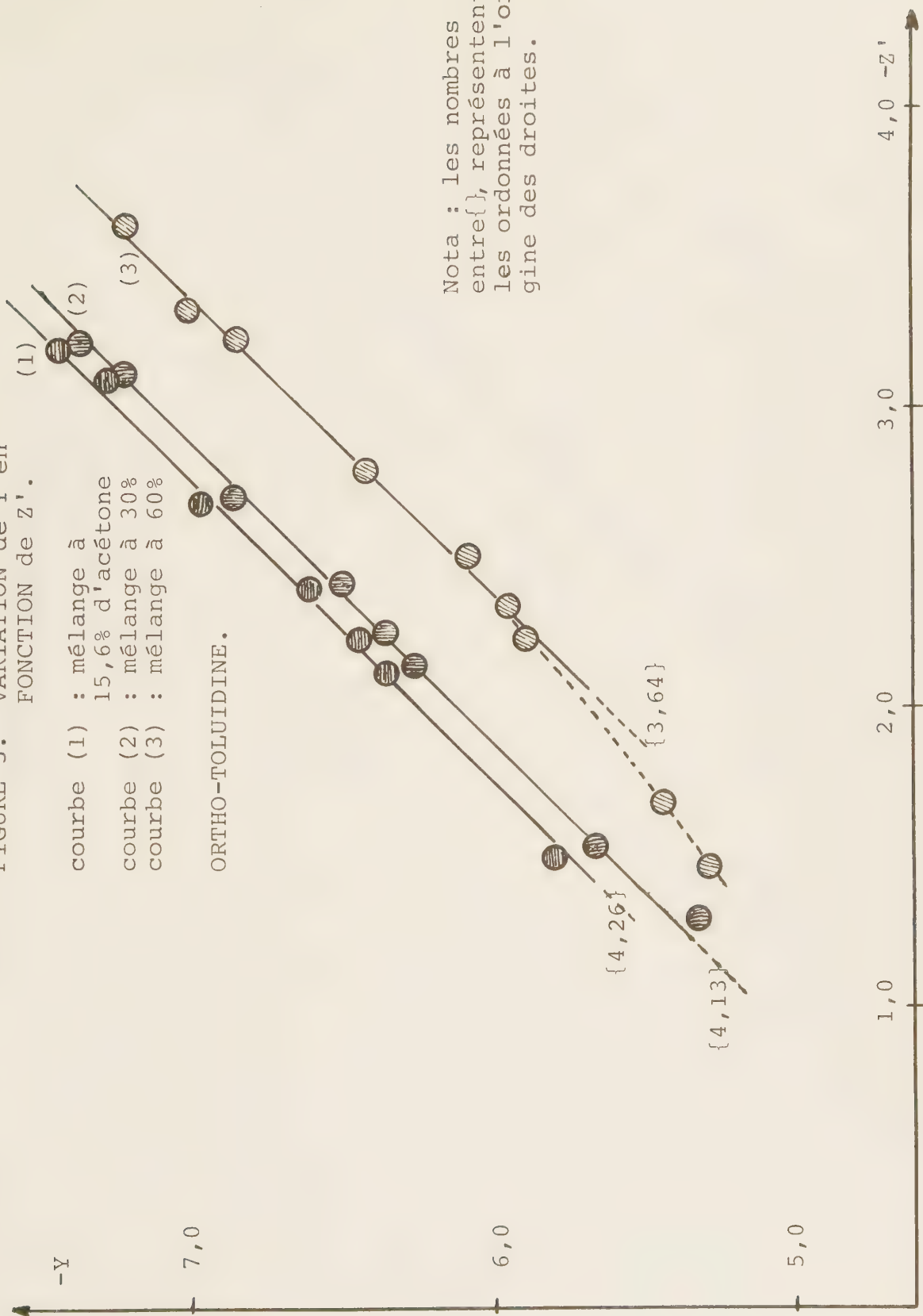


FIGURE 4.- VARIATION de Y en
FONCTION de Z,

mélange à 80%

ORTHO- TOLUIDINE.

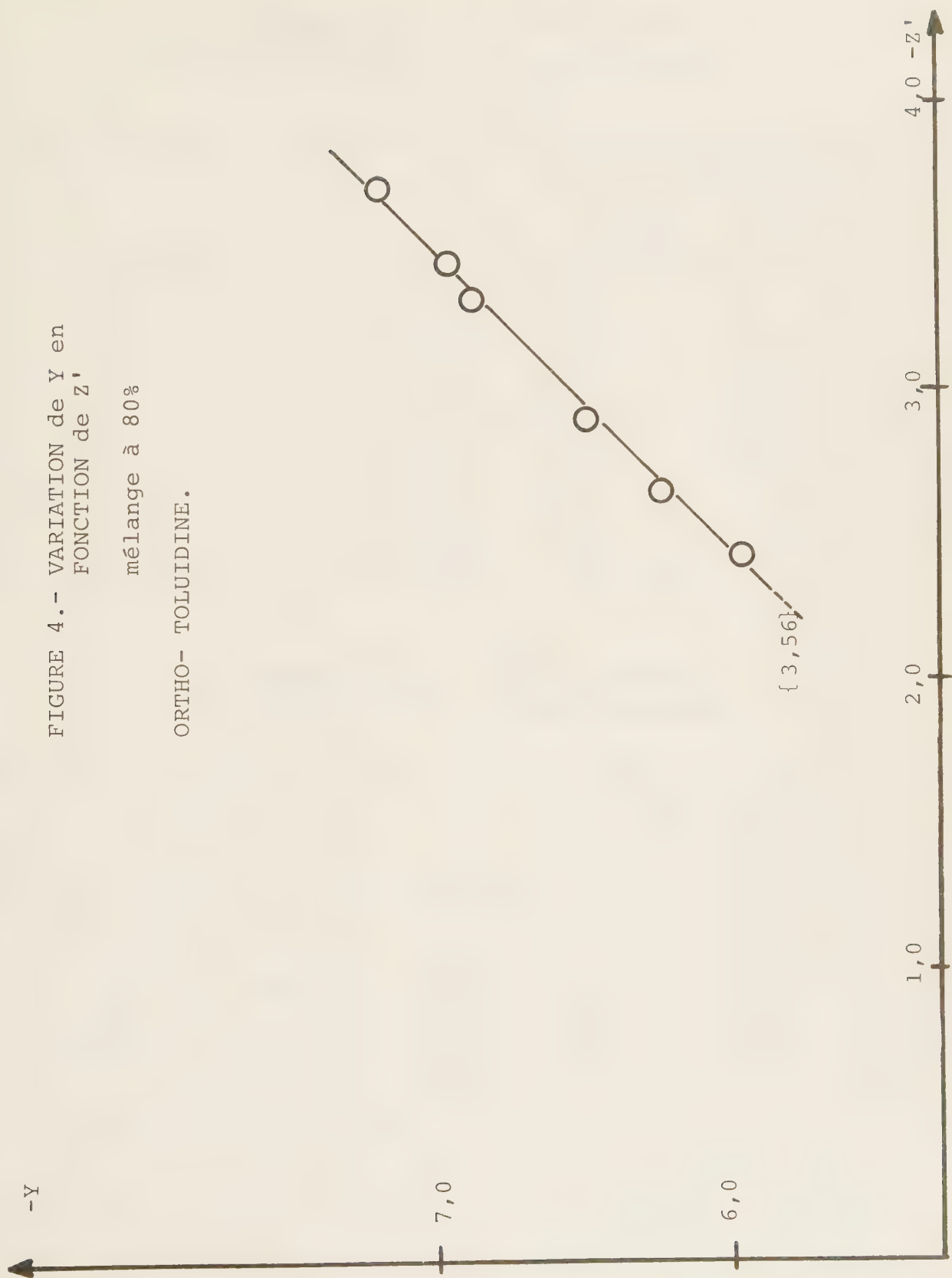


TABLEAU XII - Para-Toluidine
Mélange à 15,6 % en poids d'acétone

c_s	-Y	-Z	$\log c_{H^+}$	$\log \frac{c_s - c_{H^+}}{c_s + c_{H^+}}$	z'
10^{-1}	6,16	1,244	$\bar{5},084$	0	-1,244
$5 \cdot 10^{-2}$	6,43	1,493	$\bar{5},063$	0	-1,493
10^{-2}	7,01	2,101	$\bar{5},091$	-0,001	-2,102
$7,5 \cdot 10^{-3}$	7,18	2,213	$\bar{5},033$	-0,001	-2,214
$5 \cdot 10^{-3}$	7,22	2,376	$\bar{5},156$	-0,001	-2,378
$2,5 \cdot 10^{-3}$	7,49	2,657	$\bar{5},167$	-0,005	-2,662
10^{-3}	7,895	3,036	$\bar{5},141$	-0,012	-3,048
$8 \cdot 10^{-4}$	8,14	3,129	$\bar{6},989$	-0,106	-3,235

TABLEAU XIII - Para-Toluidine
Mélange à 20 % en poids d'acétone

c_s	-Y	-Z	$\log c_{H^+}$	$\log \frac{c_s - c_{H^+}}{c_s + c_{H^+}}$	z'
$5 \cdot 10^{-3}$	7,19	2,380	$\bar{5},190$	-0,003	-2,383
10^{-3}	7,88	3,038	$\bar{5},158$	-0,012	-3,050
$8 \cdot 10^{-4}$	7,96	3,130	$\bar{5},170$	-0,016	-3,146
$5 \cdot 10^{-4}$	8,225	3,328	$\bar{5},103$	-0,022	-3,350

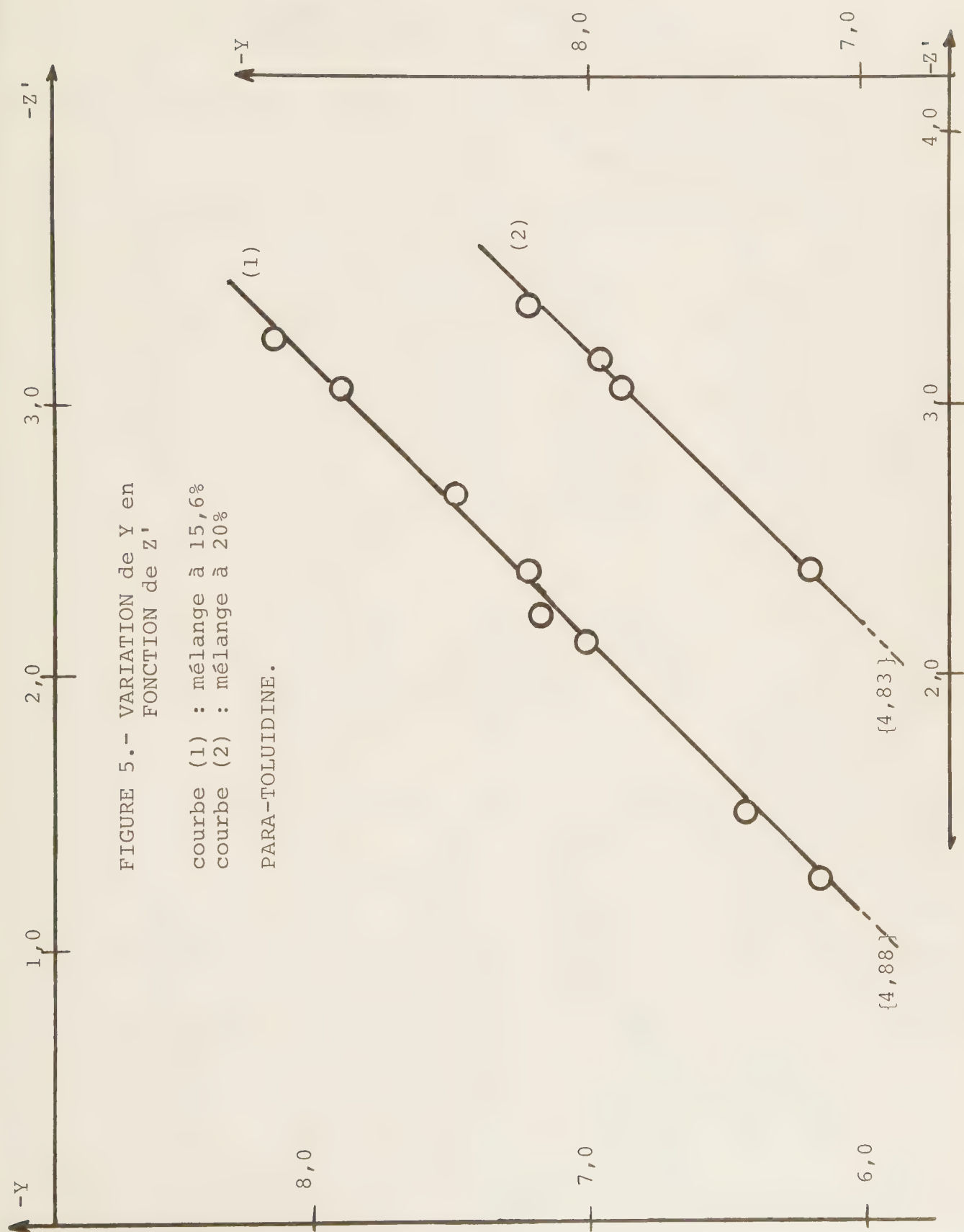


TABLEAU XIV - Para-toluidine
Mélange à 30 % en poids d'acétone

c_s	-Y	-Z	$\log c_{H^+}$	$\log \frac{c_s - c_{H^+}}{c_s + c_{H^+}}$	Z'
10^{-1}	6,05	1,287	$\bar{5},237$	0	-1,287
$5 \cdot 10^{-2}$	6,31	1,529	$\bar{5},219$	0	-1,529
10^{-2}	6,89	2,121	$\bar{5},231$	-0,001	-2,122
$7,5 \cdot 10^{-3}$	6,99	2,232	$\bar{5},242$	-0,002	-2,234
$5 \cdot 10^{-3}$	7,16	2,390	$\bar{5},230$	-0,003	-2,393
$2,5 \cdot 10^{-3}$	7,35	2,668	$\bar{5},318$	-0,007	-2,675
10^{-3}	7,78	3,043	$\bar{5},263$	-0,016	-3,060

TABLEAU XV - Para-toluidine
Mélange à 40 % en poids d'acétone

c_s	-Y	-Z	$\log c_{H^+}$	$\log \frac{c_s - c_{H^+}}{c_s + c_{H^+}}$	Z'
$5 \cdot 10^{-3}$	6,92	2,405	$\bar{5},485$	-0,005	-2,410
10^{-3}	7,60	3,051	$\bar{5},451$	-0,024	-3,075
$5 \cdot 10^{-4}$	7,95	3,336	$\bar{5},386$	-0,042	-3,378
$2 \cdot 10^{-4}$	8,36	3,721	$\bar{5},361$	-0,145	-3,866
10^{-4}	8,72	4,017	$\bar{5},297$	-0,174	-4,191

TABLEAU XVI - Para-toluidine
Mélange à 60 % en poids d'acétone

c_s	-Y	-Z	$\log c_{H^+}$	$\log \frac{c_s - c_{H^+}}{c_s + c_{H^+}}$	z'
10^{-2}	6,59	2,202	$\bar{5},612$	-0,004	-2,206
$7,5 \cdot 10^{-3}$	6,635	2,302	$\bar{5},667$	-0,005	-2,307
$5 \cdot 10^{-3}$	6,69	2,451	$\bar{5},761$	-0,010	-2,461
$2,5 \cdot 10^{-3}$	6,975	2,713	$\bar{5},738$	-0,019	-2,732
10^{-3}	7,345	3,074	$\bar{5},729$	-0,047	-3,121
$8 \cdot 10^{-4}$	7,455	3,163	$\bar{5},708$	-0,055	-3,218
$5 \cdot 10^{-4}$	7,65	3,352	$\bar{5},702$	-0,088	-3,440
$2 \cdot 10^{-4}$	8,14	3,732	$\bar{5},592$	-0,172	-3,904
10^{-4}	8,60	4,024	$\bar{5},424$	-0,236	-4,260

TABLEAU XVII - Para-toluidine
Mélange à 70 % en poids d'acétone

c_s	-Y	-Z	$\log c_{H^+}$	$\log \frac{c_s - c_{H^+}}{c_s + c_{H^+}}$	z'
$5 \cdot 10^{-3}$	6,57	2,487	$\bar{5},917$	-0,015	-2,502
10^{-3}	7,29	3,090	$\bar{5},800$	-0,055	-3,145
$5 \cdot 10^{-4}$	7,59	3,365	$\bar{5},775$	-0,104	-3,469
$2 \cdot 10^{-4}$	8,07	3,741	$\bar{5},671$	-0,207	-3,948
10^{-4}	8,52	4,029	$\bar{5},509$	-0,291	-4,320

FIGURE 6.- VARIATION DE Y en
FONCTION de Z'.

courbe (1) : mélange à 30%
courbe (2) : mélange à 40%
courbe (3) : mélange à 60%
courbe (4) : mélange à 70%

PARA-TOLUIDINE.

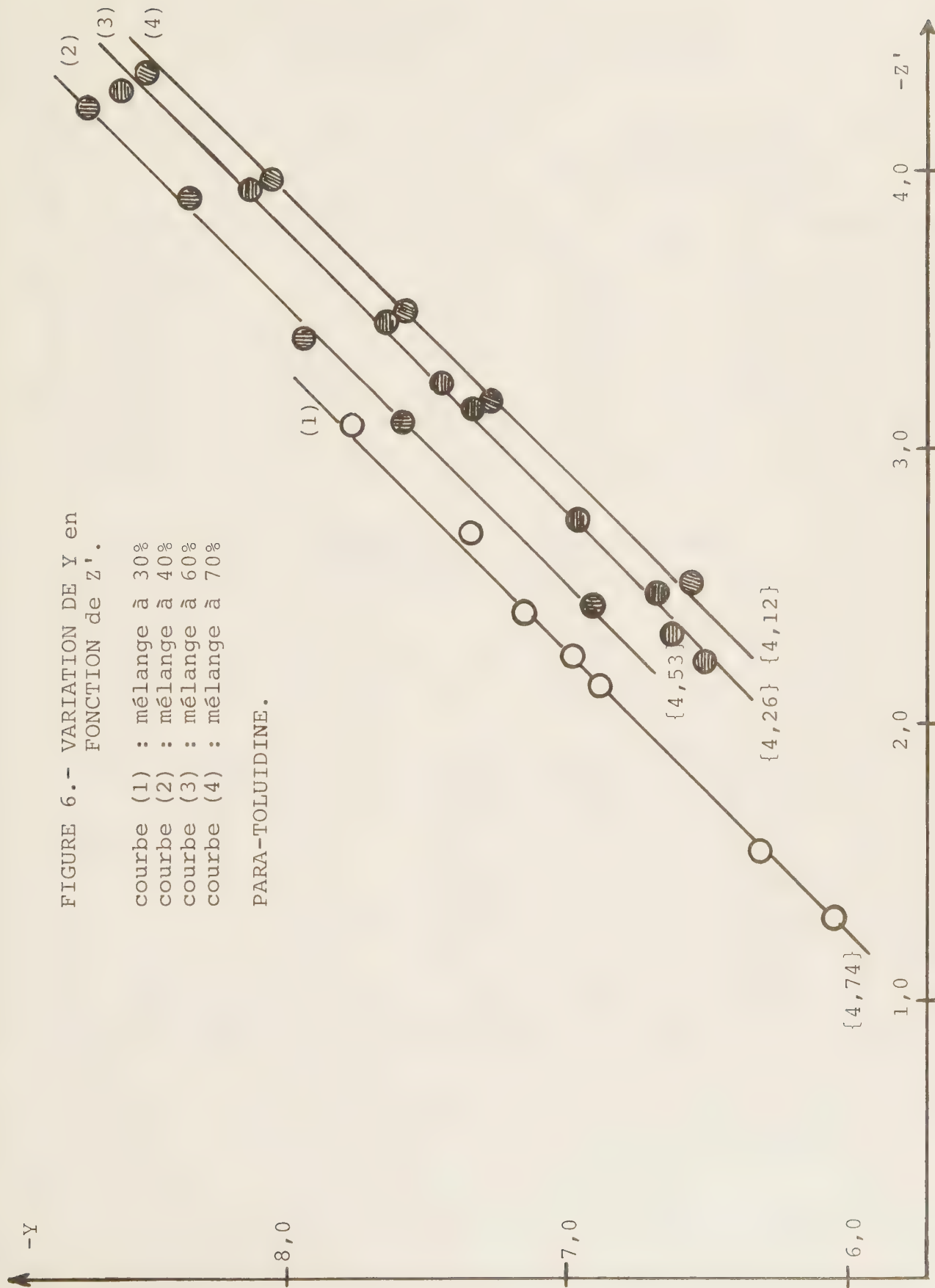
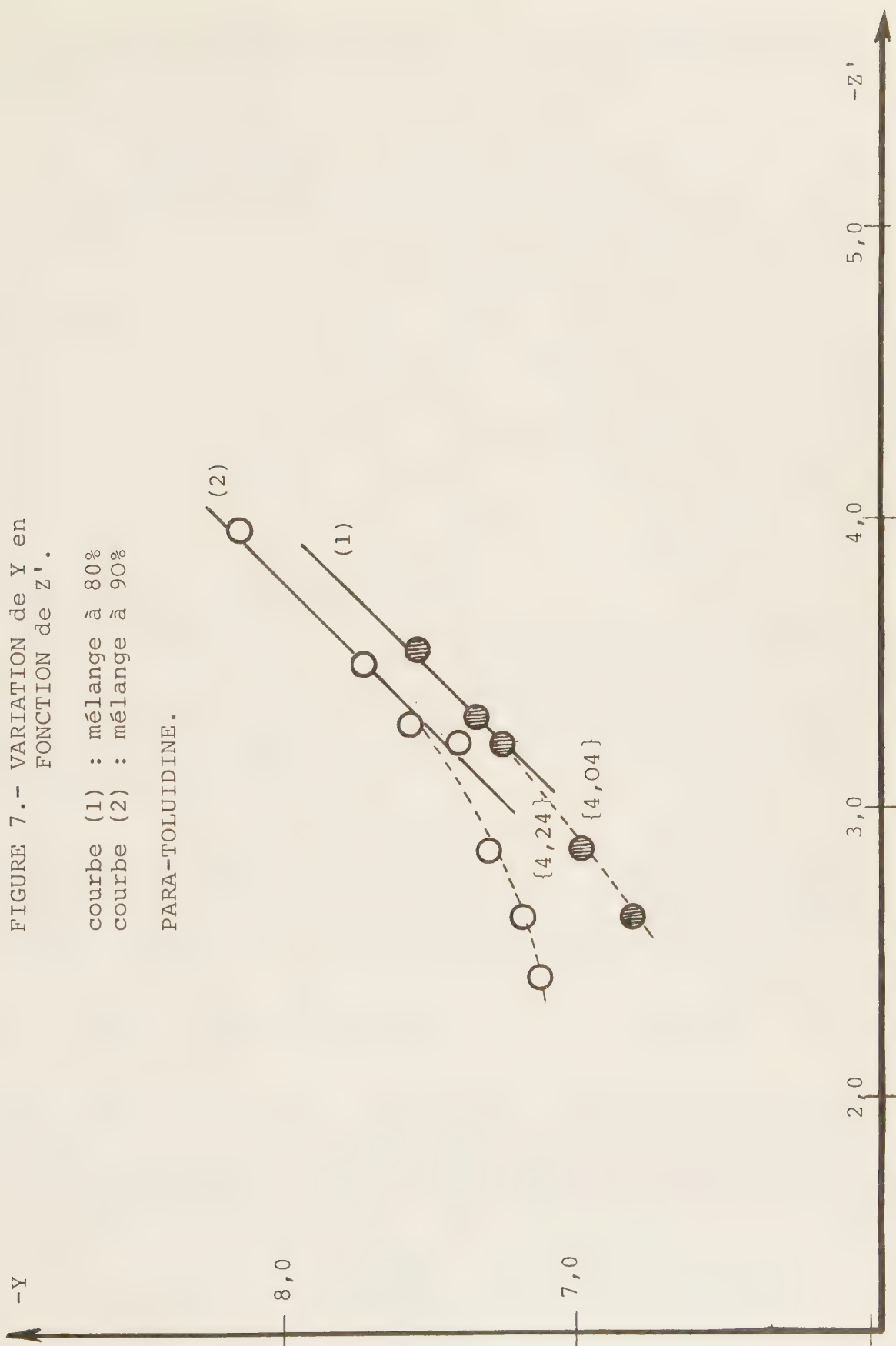


TABLEAU XVIII - Para-toluidine
Mélange à 80 % en poids d'acétone

c_s	-Y	-Z	$\log c_{H^+}$	$\log \frac{c_s - c_{H^+}}{c_s + c_{H^+}}$	z'
$5 \cdot 10^{-3}$	6,82	2,611	$\bar{5},791$	-0,011	-2,622
$2,5 \cdot 10^{-3}$	6,99	2,829	$\bar{5},839$	-0,024	-2,853
10^{-3}	7,26	3,150	$\bar{5},890$	-0,067	-3,217
$8 \cdot 10^{-4}$	7,355	3,231	$\bar{5},876$	-0,082	-3,313
$5 \cdot 10^{-4}$	7,55	3,409	$\bar{5},859$	-0,126	-3,535

TABLEAU XIX - Para-toluidine
Mélange à 90 % en poids d'acétone

c_s	-Y	-Z	$\log c_{H^+}$	$\log \frac{c_s - c_{H^+}}{c_s + c_{H^+}}$	z'
10^{-2}	7,13	2,410	$\bar{5},280$	-0,002	-2,412
$5 \cdot 10^{-3}$	7,19	2,613	$\bar{5},423$	-0,005	-2,618
$2,5 \cdot 10^{-3}$	7,31	2,833	$\bar{5},523$	-0,012	-2,845
10^{-3}	7,41	3,173	$\bar{5},763$	-0,050	-3,223
$8 \cdot 10^{-4}$	7,58	3,234	$\bar{5},654$	-0,049	-3,283
$5 \cdot 10^{-4}$	7,74	3,411	$\bar{5},671$	-0,082	-3,493
$2 \cdot 10^{-4}$	8,16	3,770	$\bar{5},610$	-0,179	-3,949



Nous résumons dans le Tableau XX les résultats concernant l'ortho et la para-toluidine, résultats obtenus par exploitation de l'équation (49).

TABLEAU XX - pK_a de l'ortho
et de la para-toluidine dans les mélanges eau-acétone
(échelle molaire des concentrations)

% en poids d'acétone	0	15,6	20	30	40	60	70	80	90
Para-toluidine	5,02	4,88	4,83	4,74	4,53	4,26	4,12	4,04	4,21
Ortho-toluidine	4,40	4,26		4,13		3,64		3,56	

- Cas des autres anilines substituées

Nous avons étudié les anilines substituées, en mesurant $(U_{rév})_I$ (voir paragraphe II - 1 b et page 24), pour des solutions équimolaires en bases et en leurs chlorhydrates, telles que $c = c_s = 10^{-3} M$. Les résultats sont exploités par application de l'équation 46. Les calculs sont effectués à l'aide d'un calculateur WANG (voir programme en annexe). Ils conduisent aux pK_a groupés dans le tableau XXI.

Nous pouvons aussi nous servir des valeurs du Tableau XX comme valeurs de référence. En effet, à la condition d'utiliser les mêmes électrodes (comme c'est le cas) et d'employer la même concentration c_s , l'application successive de l'équation (46) à la base de référence et à la base étudiée permet d'écrire :

$$pK_a = pK_a^{réf} + \frac{(U_{rév})_I^{réf} - (U_{rév})_I}{k/F} + \log h - \log h^{réf} \quad (88)$$

équation dans laquelle $\log h$ et $\log h^{réf}$ représentent respectivement les corrections d'acidité dans le cas de la base étudiée et dans le cas de la base considérée comme référence. Elles peuvent être déduites des courbes de la figure 8, qui représentent les variations de pK'_a (équation (49), page 24) en fonction de :

$$\log h = \log \frac{c_s - c_{H^+}}{c_s + c_{H^+}} \quad (\text{équation 51})$$

TABLEAU XXI - pK_a des anilines substituées

(calculés à l'aide de l'équation 46)

Pourcentage en poids - Echelle molaire des concentrations

% Acétone Bases	15,6	20	30	60	80	90
A		4,43	4,345	3,84	3,665	4,12
NMA		4,59	4,31	3,65	3,49	3,96
NEA		4,97	4,78	4,09	3,82	4,20
NNdEA		6,205	5,95	4,96	4,66	4,955
NEoT	4,79		4,455	3,76	3,465	3,84
NNdMoT	5,67		5,50	4,64	4,30	4,45
NNdEoT	7,11		6,71	5,785	5,30	5,38
MT	4,56		4,42	3,97	3,83	4,04
NMmT	4,805		4,595	3,515	3,54	3,87
NEmT	5,245		4,875	4,21	3,95	4,225
NNdEmT	6,795		6,29	5,20	4,96	5,195
NMpT	4,995		4,99	4,47	4,04	4,32
NEpT	5,49		5,34	5,04	4,37	4,59
NNdEpT	6,845		6,62	5,44	5,25	5,45

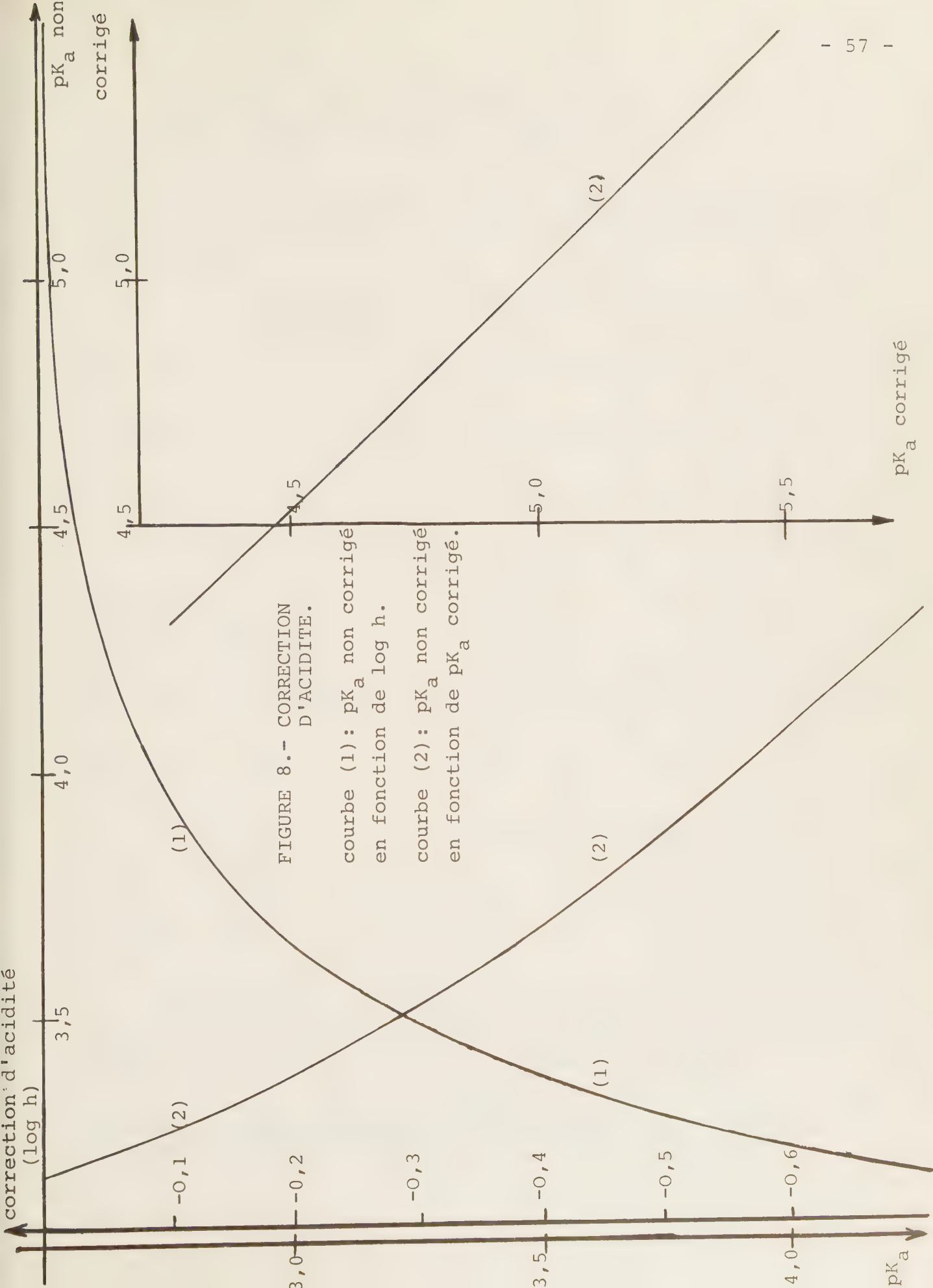


FIGURE 8.- CORRECTION D'ACIDITE.

courbe (1): pK_a non corrigé en fonction de $\log h$.
 courbe (2): pK_a corrigé en fonction de pK_a corrigé.

L'équation (88) peut s'écrire aussi :

$$pK_a = \{pK'_a + \frac{(U_{rév})_I}{k/F}\}_{réf} + \log h - \frac{(U_{rév})_I}{k/F} \quad (89)$$

Nous avons groupé dans le Tableau XXII les valeurs utiles pK'_a et $(U_{rév})_I$ concernant les deux bases de références ortho et para toluidine.

TABLEAU XXII - Ortho et para toluidine

%	15,6	30	60	80	90
pT pK'_a	4,895	4,755	4,30	4,11	4,29
$(U_{rév})_I$ (en mV)	-0,054	-0,0330	+0,045	+0,142	+0,226
$pK'_a + \frac{(U_{rév})_I}{k/F}$	3,99	4,195	5,06	6,51	8,11
OT pK'_a	4,31	4,19	3,79	3,73	
$(U_{rév})_I$ (en mV)	-0,018	+0,0008	+0,0755	+0,164	
$pK'_a + \frac{(U_{rév})_I}{k/F}$	4,00	4,20	5,065	6,50	

Les résultats du Tableau XXII montrent que les valeurs de pK_a obtenues pour l'ortho et la para toluidine sont bien cohérentes puisqu'elles conduiront aux mêmes résultats de pK_a des anilines substituées, quelle que soit la référence considérée.

Le Tableau XXIII regroupe les résultats obtenus par cette méthode. La comparaison avec le Tableau XXI met en évidence sa très bonne concordance avec lui.

TABEAU XXIII - pK_a des anilines substituées

(application de l'équation 89) - pourcentage en poids - échelle molaire
des concentrations

% acétone Bases	15,6	15,6	30	30	60	60	80	80	90
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(2)
A			4,37	4,365	3,835	3,83	3,60	3,615	4,105
NMA			4,325	4,32	3,65	3,64	3,43	3,45	3,94
NEA			4,80	4,795	4,09	4,085	3,755	3,77	4,185
NNdEA			5,975	5,97	4,96	4,955	4,615	4,625	4,95
NEOT	4,795	4,785	4,49	4,485	3,76	3,755	3,405	3,42	3,83
NNdMoT	5,68	5,67	5,37	5,365	4,635	4,63	4,25	4,26	4,45
NNdEoT	7,12	7,11	6,73	6,725	5,79	5,785	5,26	5,27	5,375
mT	4,56	4,55	4,43	4,425	3,965	3,96	3,78	3,79	4,04
NMmT	4,815	4,805	4,615	4,61	3,51	3,50	3,475	3,49	3,86
NEmT	5,255	5,245	4,895	4,89	4,205	4,20	3,90	3,91	4,215
NNdEmT	6,80	6,79	6,31	6,305	5,20	5,195	4,915	4,925	5,19
NMpT	5,00	4,99	5,01	5,00	4,465	4,46	3,99	4,00	4,305
NEpT	5,50	5,49	5,36	5,355	5,03	5,025	4,315	4,325	4,585
NNdEpT	6,86	6,87	6,64	6,635	5,44	5,435	5,21	5,22	5,45

(1) référence OT

(2) référence pT

III - 3/ MESURES DANS L'ACETONE

III - 3 a/ Dilution d'acide perchlorique

La cellule utilisée est celle décrite page 25. Nous avons montré, page 27, que son "étalonnage" pouvait être réalisé grâce à l'étude de la dilution d'un acide fort comme l'acide perchlorique, dilution au cours de laquelle la tension électrique réversible est représentée par l'équation (55) que nous réécrivons ici :

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}} = \varepsilon^{\theta} + \Phi_d + \frac{k}{F} \log c_A + \frac{k}{F} \log y_{H^+} \quad (55)$$

Cette équation fait apparaître la tension de diffusion qui, dans le cas où le solvant est le même des deux côtés de la jonction, peut s'exprimer à l'aide de l'équation (33). Cette équation (33) peut se transformer en fonction des mobilités ioniques et conduire à l'équation (90) :

$$\Phi_d = - \frac{RT}{F} \left\{ \frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U'_1 + V'_1) - (U'_2 + V'_2)} \right\} \ln \frac{U'_1 + V'_1}{U'_2 + V'_2} \quad (90)$$

où :

$$U = \sum c_+ \lambda_+^{\circ} \quad \text{et} \quad V = \sum c_- \lambda_-^{\circ}$$

$$U' = \sum c_+ \lambda_+^{\circ} |z_+| \quad \text{et} \quad V' = \sum c_- \lambda_-^{\circ} |z_-|$$

Les fonctions U , V , U' , V' , relient entre elles les concentrations, charges et mobilités ioniques des cations d'une part et des anions d'autre part. L'Indice 1 se rapporte à la solution située à gauche de la jonction, et l'indice 2, à la solution située à droite de la jonction, les positions droite et gauche étant définies sur le schéma de la page 25.

Nous utilisons les valeurs de mobilités ioniques suivantes à 25°C :

	$\lambda^{\circ} \text{ (cm}^2 \Omega^{-1}\text{)}$	réf.
Cl^-	105,2	(43)
ClO_4^-	120,8	(44)
H^+	84,0	(44)
K^+	80,6	(43)

L'équation (90) s'écrit encore, dans le cas qui nous concerne :

$$\Phi_d = - \frac{RT}{F} \left\{ \frac{c_A (\lambda_{H^+}^{\circ} - \lambda_{ClO_4^-}^{\circ}) - c_{KCl} (\lambda_{K^+}^{\circ} - \lambda_{Cl^-}^{\circ})}{c_A (\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{ClO_4^-}^{\circ}) - c_{KCl} (\lambda_{K^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ})} \right\} \ln \frac{c_A (\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{ClO_4^-}^{\circ})}{c_{KCl} (\lambda_{K^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ})} \quad (91)$$

soit, en remplaçant les mobilités ioniques par les valeurs données ci-dessus :

$$\Phi_d = - 3,29.10^{-4} \cdot \frac{c_{KCl} - 1,5c_A}{1,102c_A - c_{KCl}} - 7,8.10^{-3} \cdot \frac{c_{KCl} - 1,5c_A}{1,102c_A - c_{KCl}} \log \frac{c_A}{c_{KCl}} \quad (92)$$

D'où il vient :

$$\Phi_d = \left\{ \frac{1 - 1,5c_A/c_{KCl}}{1 - 1,102c_A/c_{KCl}} \right\} \{0,329 + 7,8 \log \frac{c_A}{c_{KCl}}\} \cdot 10^{-3} \quad (93)$$

La solubilité de KCl dans l'acétone est mal connue. On trouve les valeurs très anciennes suivantes :

$$\begin{array}{ll} 1000 \text{ g d'acétone dissolvent } 0,00087 \text{ g de KCl à } 18^{\circ}\text{C} \\ \text{et } 0,00007 \text{ g} & \text{à } 37^{\circ}\text{C} \end{array} \quad (50)$$

Nous avons nous-mêmes déterminé la solubilité de KCl dans l'acétone, soit : $c_{KCl} = 3.10^{-4}$ mole l^{-1} (25°C) par mesure de conductibilité spécifique. En reportant cette valeur dans l'équation (93) on obtient :

$$\Phi_d = 7,8.10^{-3} \left\{ \frac{1 - 5.10^3 c_A}{1 - 3,7.10^3 c_A} \right\} \cdot (3,56 + \log c_A) \quad (94)$$

Si l'on trace la courbe représentative des variations de la tension de diffusion en fonction du logarithme de la concentration en acide, la figure 9 montre qu'on peut écrire :

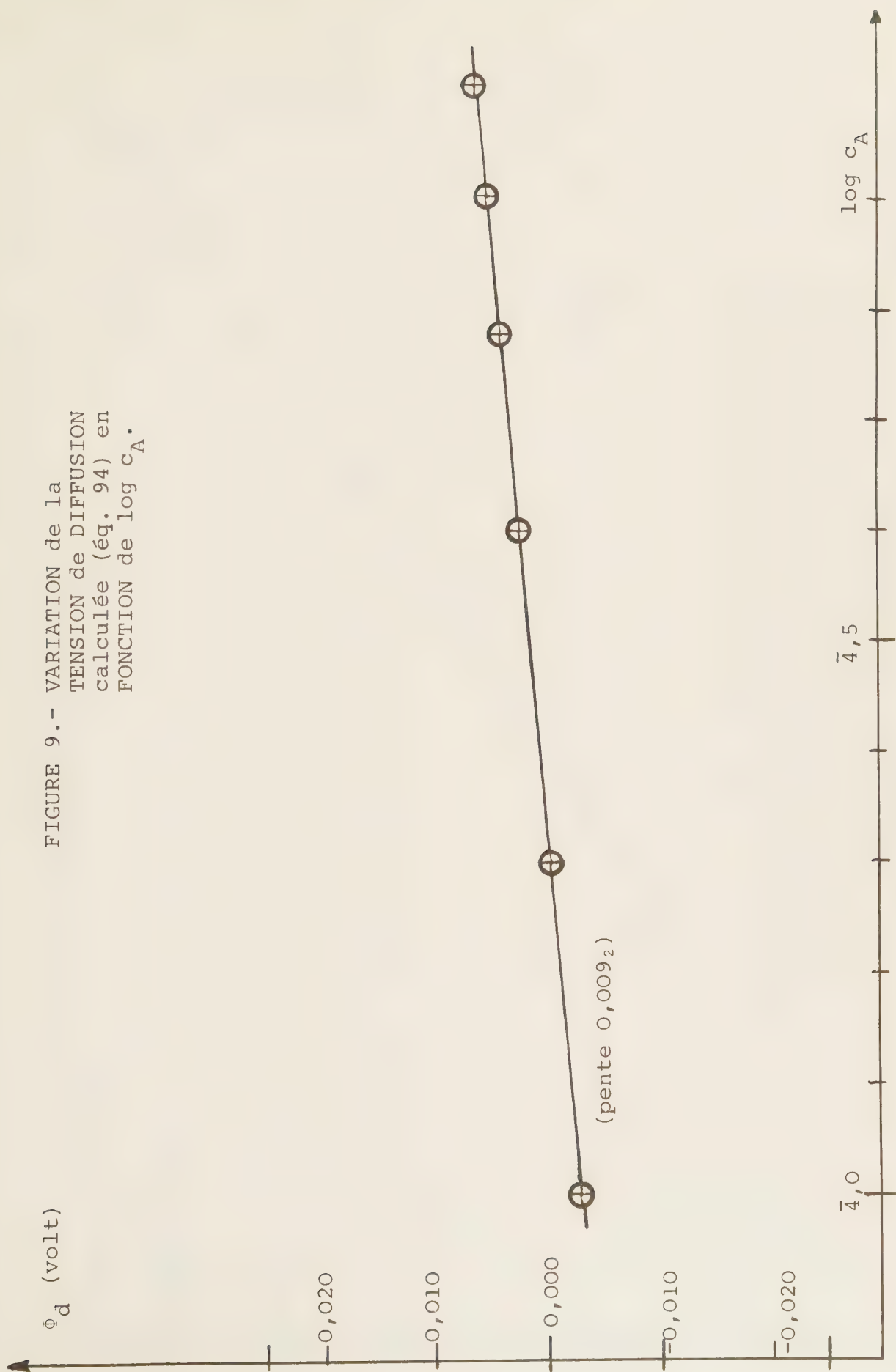
$$\Phi_d = 9,2.10^{-3} \log c_A + 34,1.10^{-3} \quad (95)$$

Si l'on reporte cette valeur de la tension de diffusion dans l'équation (55) nous obtenons, à condition d'exprimer le facteur d'activité ionique par la formule limite de DEBYE et HÜCKEL, (équation 14 page 8) :

$$(U_{\text{rév}})_{II} = \varepsilon^{\theta} + 0,068_4 \log c_A - 0,221\sqrt{c_A} + 0,034_1 \quad (96)$$

La courbe représentative des variations $(U_{\text{rév}})_{II} + 0,221\sqrt{c_A}$ en fonction de $\log c_A$ doit être une droite de pente 0,068₄, ce que c_A montre la courbe de la figure 10. Le Tableau XXIV rassemble les valeurs de 47 déterminations du terme $(\varepsilon^{\theta} + 34,1.10^{-3})$ caractéristique de la cellule galvanique utilisée. Elles conduisent à la valeur moyenne : $\varepsilon^{\theta} = 0,817_6 \pm 0,002 \text{ V}$.

FIGURE 9.- VARIATION de la
TENSION de DIFFUSION
calculée (éq. 94) en
FONCTION de $\log c_A$.



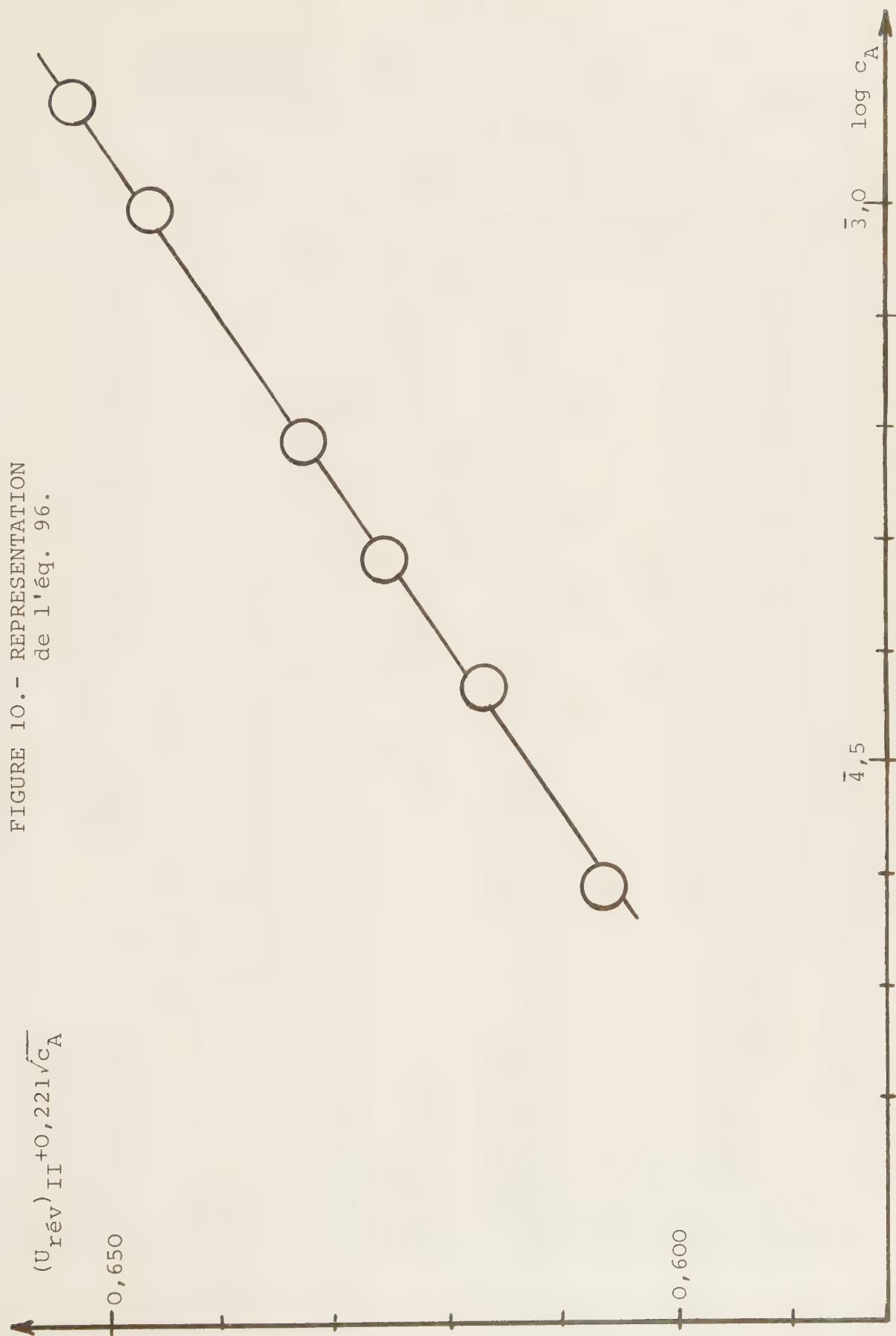


TABLEAU XXIV - Détermination de ϵ^θ - Cte

1	2	3	4
0,570	0,0021	0,2757	0,8478
0,572	0,0022	0,2736	0,8478
0,571	0,0022	0,2729	0,8461
0,580	0,0024	0,2688	0,8512
0,575	0,0024	0,2681	0,8455
0,580	0,0027	0,2612	0,8439
0,5895	0,0031	0,2544	0,8470
0,595	0,0031	0,2531	0,8512
0,598	0,0032	0,2524	0,8536
0,5945	0,0032	0,2517	0,8494
0,596	0,0033	0,2493	0,8486
0,602	0,0034	0,2476	0,8530
0,603	0,0035	0,2469	0,8534
0,603	0,0037	0,2424	0,8491
0,603	0,0038	0,2411	0,8479
0,606	0,0038	0,2408	0,8506
0,6095	0,0039	0,2404	0,8538
0,6055	0,0039	0,2397	0,8491
0,6145	0,0042	0,2357	0,8544
0,613	0,0042	0,2349	0,8521
0,614	0,0043	0,2343	0,8526
0,6125	0,0043	0,2339	0,8507
0,613	0,0044	0,2326	0,8500
0,619	0,0045	0,2319	0,8554
0,614	0,0045	0,2312	0,8497
0,620	0,0048	0,2275	0,8523
0,620	0,0048	0,2271	0,8519
0,621	0,0049	0,2264	0,8523
0,620	0,0049	0,2261	0,8510

TABLEAU XXIV (Suite)

1	2	3	4
0,6245	0,0050	0,2254	0,8549
0,621	0,0050	0,2247	0,8507
0,629	0,0054	0,2206	0,8550
0,629	0,0054	0,2202	0,8546
0,6275	0,0055	0,2199	0,8529
0,6345	0,0061	0,2137	0,8543
0,635	0,0061	0,2134	0,8545
0,634	0,0062	0,2121	0,8523
0,637	0,0063	0,2114	0,8547
0,6345	0,0064	0,2107	0,8516
0,641	0,0068	0,2070	0,8548
0,643	0,0068	0,2066	0,8564
0,640	0,0069	0,2059	0,8528
0,640	0,0069	0,2056	0,8525
0,644	0,0070	0,2049	0,8559
0,641	0,0071	0,2042	0,8523
0,649	0,0076	0,2000	0,8566
0,646	0,0077	0,1994	0,8531

$$1 - (U_{\text{rév}})_{II}$$

$$2 - 0,223 \sqrt{c_A}$$

$$3 - -0,0684 \log c_A$$

$$4 - \varepsilon^\theta + 34,1 \cdot 10^{-3}$$

III - 3 b/ Potentiel de double neutralisation

Les courbes de neutralisation ont l'allure attendue pour le titrage d'un acide fort par une base faible. Le point d'équivalence est bien marqué et les sauts de potentiels vont de 200 mV environ pour la N-Méthyl O-Toluidine à 400 mV environ pour la NN diéthyl p-Toluidine. La figure 11 montre quelques exemples de ces courbes.

L'équation (58), page 27, relie la tension électrique réversible de la cellule, au point de double neutralisation, au pK_a de la base :

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}} = \varepsilon^{\theta} + \Phi_d + \frac{k}{F} \log y_{\text{RNH}^+} - \frac{k}{F} pK_a \quad (58)$$

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}} = \varepsilon^{\theta} + \Phi_d - 0,059_2 pK_a - 0,221 \sqrt{c_A} \quad (58\text{bis})$$

La force ionique de la solution, dans la mesure où l'on peut négliger la dilution au cours du titrage, est approximativement égale à c_A , concentration initiale d'acide.

La tension de diffusion en ce point de la courbe est encore donnée par l'équation (90) et sa valeur est différente de la valeur initiale si la mobilité des ions BH^+ est différente de la mobilité des ions H^+ .

De façon similaire à l'équation (91), l'équation (90) s'écrit :

$$\Phi_d = - \frac{RT}{F} \frac{c_A (\lambda_{BH^+}^{\circ} - \lambda_{ClO_4^-}^{\circ}) - c_{KCl} (\lambda_{K^+}^{\circ} - \lambda_{Cl^-}^{\circ})}{c_A (\lambda_{BH^+}^{\circ} + \lambda_{ClO_4^-}^{\circ}) - c_{KCl} (\lambda_{K^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ})} \ln \frac{c_A (\lambda_{BH^+}^{\circ} + \lambda_{ClO_4^-}^{\circ})}{c_{KCl} (\lambda_{K^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ})} \quad (97)$$

Si l'on attribue la même valeur à la mobilité ionique des cations issus de toutes les bases étudiées, il semble en première approximation justifié (voir page 77) d'écrire : $\lambda_{BH^+}^{\circ} \approx 80$

Il vient :

$$- \frac{\Phi_d}{0,059} = 0,00449 \cdot \left\{ \frac{\frac{c_{KCl}}{c_A} - 1,66}{1,08 - \frac{c_{KCl}}{c_A}} \right\} + \frac{1}{7,55} \cdot \left\{ \frac{\frac{c_{KCl}}{c_A} - 1,66}{1,08 - \frac{c_{KCl}}{c_A}} \right\} \log \frac{c_A}{c_{KCl}} \quad (98)$$

Avec $c_{KCl} = 3 \cdot 10^{-4}$, (98) devient :

$$\Phi_d = 7,8 \cdot 10^{-3} \left\{ \frac{1 - 5,5 \cdot 10^3 c_A}{1 - 3,6 \cdot 10^3 c_A} \right\} \{3,556 + \log c_A\}$$

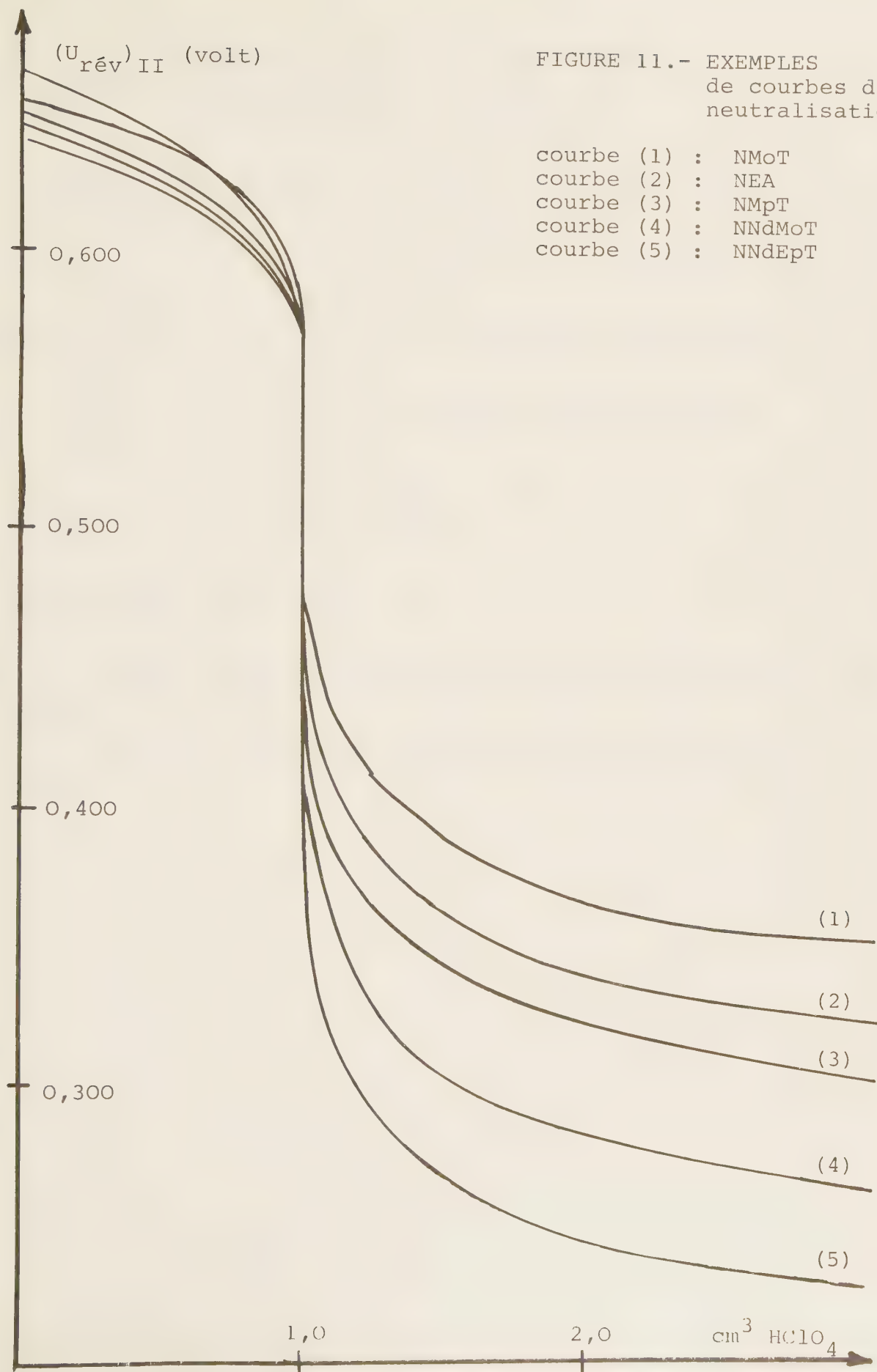


FIGURE 11.- EXEMPLES
de courbes de
neutralisation.

- courbe (1) : NMOT
- courbe (2) : NEA
- courbe (3) : NMpT
- courbe (4) : NNdMoT
- courbe (5) : NNdEpT

équation dont on peut montrer qu'elle s'écrit :

$$\Phi_d = 0,009, \log c_A + 0,037_2 \quad (99)$$

Reportons cette valeur de la tension de diffusion dans l'équation (58bis) :

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}} = \varepsilon^{\theta} + 0,009, \log c_A + 0,037_2 - 0,221\sqrt{c_A} - 0,059_2 \text{pK}_a \quad (100)$$

Soit :

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}} = 0,854_8 + 0,009 \log c_A - 0,221\sqrt{c_A} - 0,059_2 \text{pK}_a \quad (101)$$

Or :

$$c_A = 9,9.10^{-4} \quad (\text{voir partie expérimentale})$$

Il vient finalement :

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}} = 0,818_2 - 0,059_2 \text{pK}_a \quad (102)$$

$$\text{pK}_a = \frac{0,818_2 - (U_{\text{rév}})_{\text{II}}}{0,059_2} \quad (103)$$

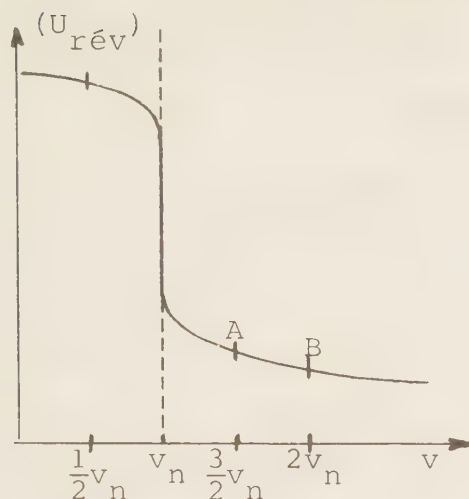
L'équation (103) permet le calcul des pK_a des bases étudiées.

Le Tableau XXV rassemble les résultats numériques.

TABLEAU XXV - Anilines substituées dans l'acétone

BASES	(U _{rév}) _{II} (volt)	pK _a
A	0,278	9,12
NMA	0,359	7,75
NEA	0,336	8,14
NNdMA	0,346	7,97
NNdEA	0,279	9,10
NENMA	0,320	8,41
oT	0,280	9,08
NMoT	0,362	7,70
NEoT	0,356	7,80
NNdMoT	0,282	9,05
NNdEoT	0,231	9,91
mT	0,269	9,27
NMmT	0,348	7,93
NEmT	0,328	8,27
NNdMmT	0,335	8,15
NNdEmT	0,264	9,35
pT	0,249	9,61
NMpT	0,320	8,41
NEpT	0,299	8,76
NNdMpT	0,310	8,57
NNdEpT	0,243	9,71

III - 3 c/ Remarques



- A propos de l'analyse des courbes de neutralisation :

notons A et B les points particuliers de la courbe, repérés sur le schéma ci-contre. B correspond à un volume de titrant ajouté, égal au double du volume nécessaire à la neutralisation, A correspond à un volume égal au 3/2 du volume de neutralisation.

La tension électrique réversible de la cellule au point B est donnée par la relation (58) déjà écrite.

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}}^{\text{B}} = \varepsilon^{\theta} + \Phi_{\text{d}}^{\text{B}} + \frac{k}{F} \log (y_{\text{RNH}^+})^{\text{B}} - \frac{k}{F} \text{pK}_a \quad (58)$$

La tension électrique réversible de la cellule au point A est donnée par la relation (104) issue de l'équation (57) de la page 27 :

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}}^{\text{A}} = \varepsilon^{\theta} + \Phi_{\text{d}}^{\text{A}} + \frac{k}{F} \log (y_{\text{RNH}^+})^{\text{A}} - \frac{k}{F} \text{pK}_a + \frac{k}{F} \log 2 \quad (104)$$

Il s'en suit :

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}}^{\text{A}} - (U_{\text{rév}})_{\text{II}}^{\text{B}} = \Phi_{\text{d}}^{\text{A}} - \Phi_{\text{d}}^{\text{B}} + \frac{k}{F} \{ \log (y_{\text{RNH}^+})^{\text{A}} - \log (y_{\text{RNH}^+})^{\text{B}} \} + \frac{k}{F} \log 2 \quad (105)$$

Le terme $\log \frac{(y_{\text{RNH}^+})^{\text{A}}}{(y_{\text{RNH}^+})^{\text{B}}}$ est très voisin de zéro si l'on

peut négliger l'effet de la dilution. On peut donc écrire :

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}}^{\text{A}} - (U_{\text{rév}})_{\text{II}}^{\text{B}} = \Phi_{\text{d}}^{\text{A}} - \Phi_{\text{d}}^{\text{B}} + 0,00592 \cdot 0,301$$

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}}^{\text{A}} - (U_{\text{rév}})_{\text{II}}^{\text{B}} = \Phi_{\text{d}}^{\text{A}} - \Phi_{\text{d}}^{\text{B}} + 0,0178$$

Entre les points A et B de la courbe de neutralisation, dans la mesure où la force ionique ne varie pas, l'équation d'Henderson (90) ne prédit pas de variation de la tension de diffusion. On devrait donc écrire :

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}}^{\text{A}} - (U_{\text{rév}})_{\text{II}}^{\text{B}} \approx 0,018 \text{ volt}$$

Le Tableau XXVI montre qu'il en est bien ainsi, ce qui signifie que les seules espèces en présence sont bien RN et RNH^+ à l'exclusion de toute espèce du type $(\text{RN})_n \text{RNH}^+$, complexes d'association base-cation.

TABLEAU XXVI

	$(U_{\text{rév}})_{\text{II}}^{\text{A}}$	$(U_{\text{rév}})_{\text{II}}^{\text{A}}$ $(U_{\text{rév}})_{\text{II}}^{\text{B}}$		$(U_{\text{rév}})_{\text{II}}^{\text{A}}$	$(U_{\text{rév}})_{\text{II}}^{\text{A}}$ $(U_{\text{rév}})_{\text{II}}^{\text{B}}$
NMA	0,377	0,018	oT	0,298	0,018
NEA	0,354	0,018	NMoT	0,380	0,018
NNdMA	0,365	0,019	NEoT	0,374	0,018
NENMA	0,339	0,019	NNdMoT	0,301	0,019
NNdEA	0,297	0,018	NNdEoT	0,247	0,016
mT	0,286	0,017	pT	0,266	0,017
NMmT	0,366	0,018	NMpT	0,338	0,018
NEmT	0,346	0,018	NEpT	0,317	0,018
NNdMmT	0,355	0,018	NNdMpT	0,329	0,019
NNdEmT	0,282	0,018	NNdEpT	0,261	0,018

On peut s'assurer d'une façon plus précise de l'absence d'associations base-cation, en analysant les courbes de neutralisation, selon le processus suivant :

Si l'électrode de verre répond réversiblement à a_{H^+} , il découle de l'équation de Nernst qu'un graphique de E en fonction de $\log \frac{c_{\text{RN}}}{c_{\text{RNH}^+}}$ ou en fonction de $\log c_{\text{RN}}$ à c_{RNH^+} constant

sera linéaire avec une pente de 59 mV à 25°C.

S'il n'y a pas de réaction d'addition entre (RN et RNH^+) et si le degré de dissociation de RNH^+ est négligeable devant 1 (comme c'est toujours le cas ici), c_{RN} et c_{RNH^+} sont données par les concentrations totales (analytiques) c_{B} et c_{S} respectivement.

Cependant, si on doit tenir compte d'une légère complexation, il s'en suit que :

$$c_{RN} = c_B - c_{RNH^+RN}$$

$$c_{RNH^+} = c_S - c_{RNH^+RN}$$

De telle sorte que la courbe de $(U_{rév}) = f(\log \frac{c_B}{c_S})$ ne sera plus une droite.

Dans le cas limite où la formation de RNH^+RN est pratiquement complète dans le domaine de concentration étudié, la courbe sera encore une droite mais avec une pente de 118 mV. Dans tous les cas, les constantes de formation de RNH^+RN et $RNH^+(RN)_2$ peuvent être évaluées à partir des courbes

$$(U_{rév}) = f(\log \frac{c_B}{c_S})$$

comme l'ont montré COETZEE et ses collaborateurs (45).

Le Tableau XXVII et la figure 12 des pages suivantes montrent que l'on peut effectivement négliger les associations base-cation entre les formes neutres et protonées des anilines substituées, lors de leur neutralisation par l'acide perchlorique dans l'acétone.

III - 3 d/ Dissociation des sels des amines étudiées

Nous avons exposé au paragraphe II-2 la méthode conductométrique qui permet d'évaluer α , coefficient de dissociation des perchlorates d'anilines substituées, dans l'acétone.

Nous ne rapporterons pas ici le détail des nombreux calculs que nécessite sa mise en oeuvre, afin de ne pas alourdir inutilement l'exposé. La figure 13 représente les variations expérimentales de la conductance équivalente en fonction de la concentration, dans le cas des perchlorates d'aniline, de N-méthyl aniline et de N-éthyl aniline.

Ces courbes expérimentales permettent d'attribuer à Λ° , en première approximation, les valeurs 196, 220 et $206 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$ respectivement pour les perchlorates des trois bases étudiées ici.

Le Tableau XXVIII rassemble les valeurs numériques des constantes intervenant dans le calcul, et relatives aux trois sels, compte tenu des valeurs suivantes des propriétés du solvant, acétone à 25°C.

$$D = 20,7$$

$$E_1 = 28,8$$

$$\eta = 0,136 \cdot 10^{-2}$$

$$E_2 = 828,8$$

$$a = 1,692$$

$$F = 340,7 \cdot 10^{-3}$$

$$b = 332,5$$

$$- \log y^2 = 2\beta'' \sqrt{c\alpha}$$

$$\text{avec } 2\beta'' = 7,527$$

TABLEAU XXVII

(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
A		NMA		NEA		NNdMA	
-1,301	0,351	-1,18	0,438	-1,000	0,410	-1,079	0,413
-1,000	0,333	-0,83	0,411	-0,699	0,384	-0,777	0,395
-0,699	0,325	-0,51	0,391	-0,523	0,372	-0,478	0,376
-0,301	0,298	-0,36	0,380	-0,397	0,363	-0,301	0,365
-0,155	0,292	-0,195	0,370	-0,222	0,352	-0,176	0,358
-0,097	0,2865	-0,015	0,360	-0,097	0,344	0	0,347
-0,046	0,280	0	0,359	0	0,338	0,125	0,338
0	0,277	0,112	0,352	0,146	0,329	0,180	0,336
-0,079	0,275	0,164	0,348	0,255	0,323		
0,146	0,272			0,301	0,319		
0,285	0,270						
NENMA		NNdEA		oT		NMOT	
-1,301	0,400	-1,000	0,345	-1,42	0,397	-1,00	0,436
-0,745	0,365	-0,699	0,325	-1,07	0,350	-0,699	0,414
-0,495	0,351	-0,523	0,313	-0,886	0,336	-0,523	0,400
-0,347	0,342	-0,397	0,303	-0,45	0,311	-0,397	0,388
-0,237	0,336	-0,222	0,294	-0,377	0,306	-0,300	0,382
-0,149	0,330	-0,097	0,286	-0,22	0,299	-0,222	0,376
-0,075	0,325	0	0,279	-0,154	0,292	-0,097	0,368
0	0,318	0,146	0,271	-0,05	0,285	0	0,363
0,045	0,315	0,255	0,264	0,03	0,280	0,146	0,356
0,212	0,306	0,301	0,261	0,10	0,276	0,255	0,350
0,335	0,300						
0,428	0,294						
0,469	0,291						

(1) $\log \frac{c_{RN}}{c_{RNH}^+}$

(2) (U_{rev})

TABLEAU XXVII (Suite)

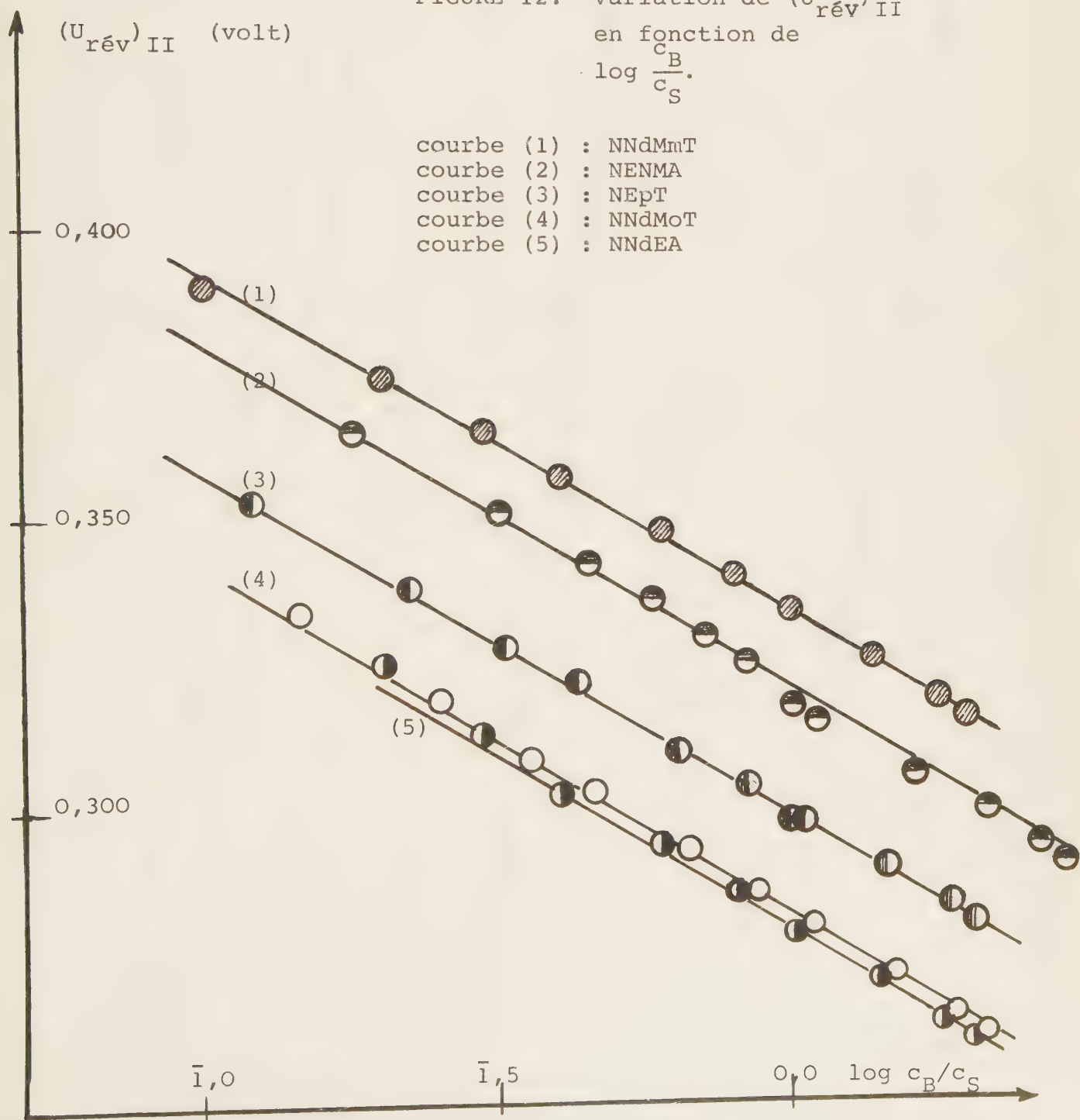
NEoT		NNdMoT		NNdEoT		m-T	
-1,108	0,430	-1,381	0,366	-1,041	0,297	-1,30	0,420
-0,755	0,403	-0,839	0,334	-1,0742	0,277	-1,00	0,339
-0,562	0,391	-0,602	0,319	-0,564	0,266	-0,70	0,314
-0,429	0,382	-0,451	0,309	-0,343	0,252	-0,40	0,294
-0,246	0,372	-0,338	0,303	-0,197	0,240	-0,30	0,289
-0,116	0,363	-0,177	0,293	-0,087	0,236	-0,22	0,284
-0,04	0,357	-0,058	0,286	0	0,230	-0,09	0,277
0,131	0,348	0,034	0,280	0,072	0,226	0	0,270
0,242	0,342	0,176	0,272	0,189	0,220	0,079	0,266
		0,282	0,265	0,237	0,216	0,146	0,262
		0,327	0,262				
NMmT		NemT		NNdMmT		NNdEmT	
-1,167	0,426	-1,045	0,402	-1,00	0,390	-1,00	0,321
-0,769	0,400	-0,721	0,376	-0,699	0,374	-0,699	0,3025
-0,585	0,386	-0,537	0,364	-0,523	0,365	-0,397	0,2875
-0,443	0,378	-0,409	0,355	-0,397	0,357	-0,222	0,278
-0,259	0,366	-0,236	0,343	-0,222	0,348	-0,097	0,2705
-0,125	0,358	-0,107	0,336	-0,097	0,340	0	0,264
-0,027	0,351	-0,008	0,329	0	0,334	0,146	0,2565
0	0,348	0	0,328	0,146	0,326	0,255	0,250
0,124	0,342	0,140	0,320	0,255	0,319	0,301	0,2475
0,235	0,335	0,248	0,313	0,301	0,316		
0,281	0,332	0,295	0,310				

TABLEAU XXVII (Suite)

pT		NMpT		NEpT	
-1,42	0,358	-1,00	0,381	-1,69	0,395
-0,886	0,310	-0,699	0,362	-0,914	0,353
-0,482	0,280	-0,523	0,352	-0,65	0,338
-0,376	0,273	-0,39	0,338	-0,486	0,328
-0,292	0,266	-0,222	0,333	-0,368	0,322
-0,155	0,258	-0,097	0,326	-0,199	0,310
-0,05	0,252	0	0,320	-0,077	0,304
-0,03	0,247	0,146	0,310	0	0,298
0,10	0,244	0,255	0,303	0,017	0,298
		0,301	0,299	0,161	0,290
				0,269	0,284
				0,314	0,281
NNdMpT		NNdEpT			
-1,00	0,373	-1,00	0,311		
-0,699	0,353	-0,699	0,289		
-0,523	0,342	-0,523	0,277		
-0,397	0,335	-0,397	0,268		
-0,222	0,324	-0,222	0,256		
-0,097	0,316	-0,097	0,249		
0	0,311	0	0,243		
0,146	0,302	0,146	0,234		
0,255	0,296	0,255	0,228		
0,301	0,292	0,301	0,225		

FIGURE 12.- Variation de $(U_{\text{rév}})_{\text{II}}$
en fonction de
 $\log \frac{c_B}{c_S}$.

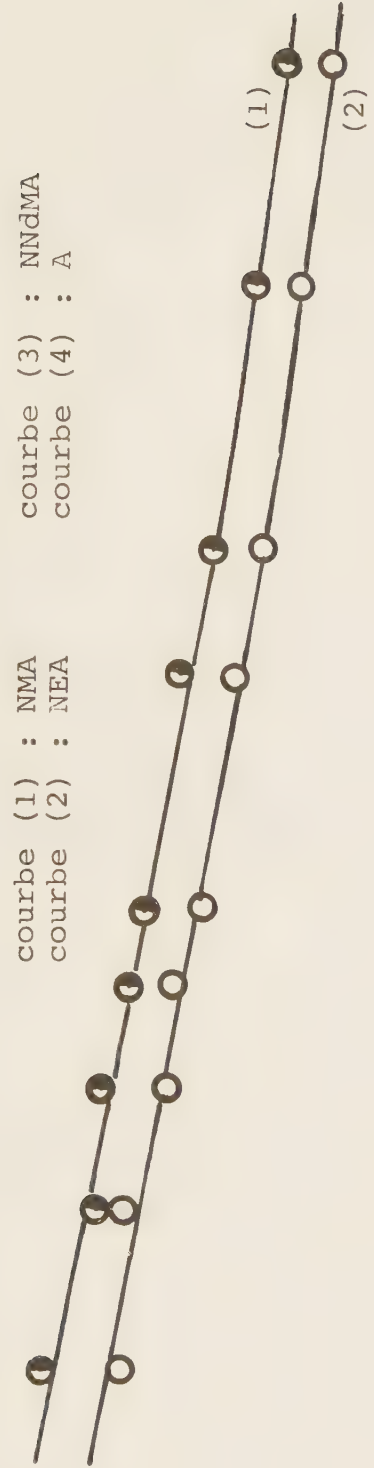
courbe (1) : NNdMmT
courbe (2) : NENMA
courbe (3) : NEpT
courbe (4) : NNdMoT
courbe (5) : NNdEA



$\Lambda (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1})$

FIGURE 13.- Variation de la conductivité équivalente en fonction de la molarité.

courbe (1) : NMA
 courbe (2) : NEA
 courbe (3) : NNdMA
 courbe (4) : A



*nota : les nombres en italique
 représentent les valeurs de Λ_0
 obtenues en première approximation*



1,0 2,0 3,0 4,0 5,0
 $10^2 \sqrt{C}$
 - 77 -

TABLEAU XXVIII

Bases	A	NMA	NEA
$S = a\Lambda^{\circ} + b$	664	705	681
$E = E_1\Lambda^{\circ} - E_2$	4816	5507	5104
$(\Lambda^{\circ})^{-3/2}$	$3,68.10^{-4}$	$3,06.10^{-4}$	$3,38.10^{-4}$
$S(\Lambda^{\circ})^{-3/2}$	0,244	0,216	0,230

Le Tableau XXIX donne les valeurs de α déduites des valeurs obtenues en première approximation pour Λ° , et qui conduisent à la détermination de y et x .

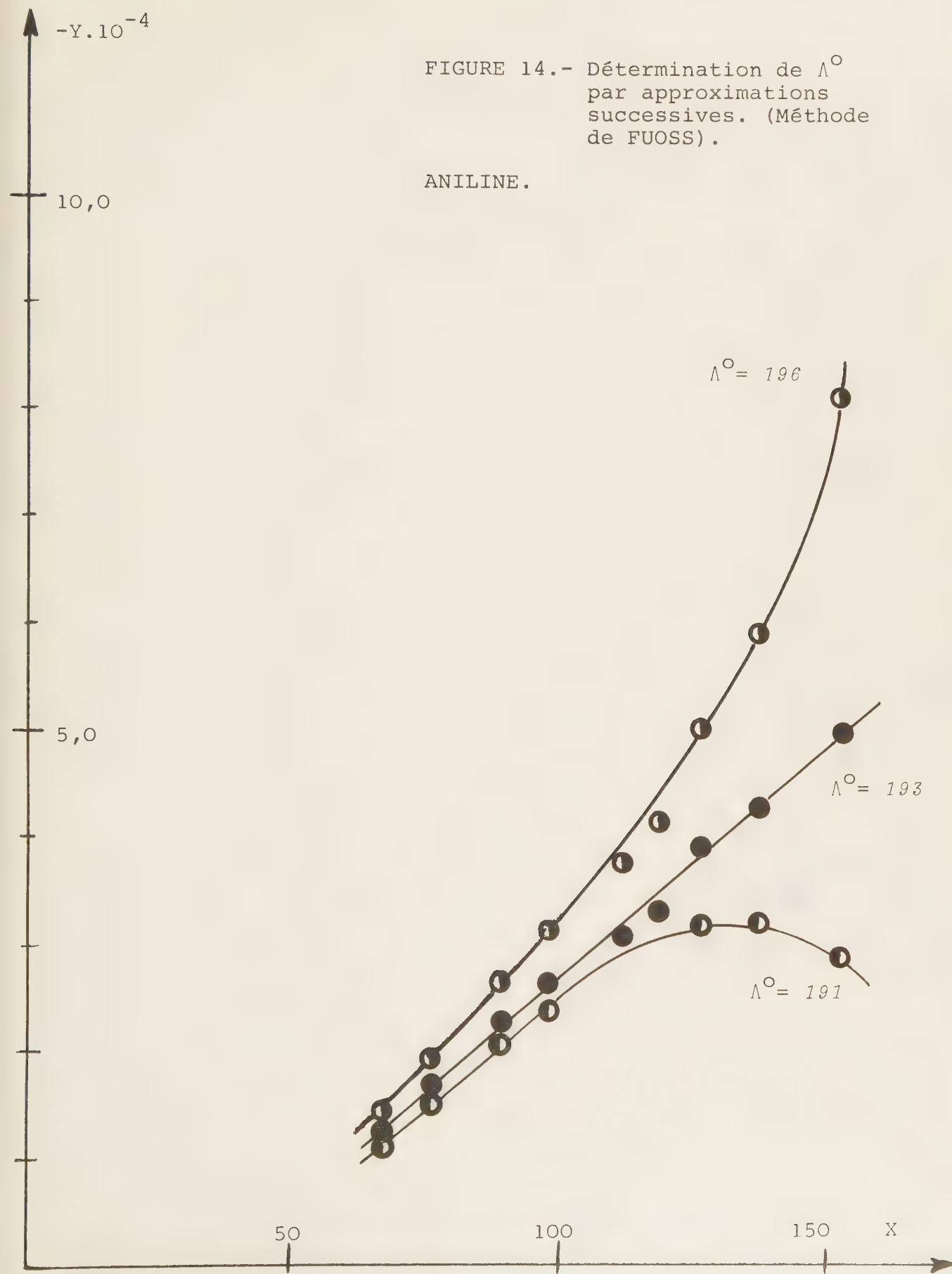
Les courbes des figures 14, 15 et 16 montrent comment, par approximations successives, on détermine la vraie valeur de Λ° , cette dernière étant celle qui rend linéaire la courbe représentative des variations de y en fonction de x .

TABLEAU XXIX

Bases			A	NMA	NEA
Concentration (molarité)	$0,99.10^{-4}$	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}\{F(Z)\}}$	0,95	0,94	0,94
	$1,99.10^{-4}$		0,92	0,92	0,91
	$2,99.10^{-4}$		0,90	0,90	0,89
	$3,98.10^{-4}$		0,89	0,88	0,87
	$4,975.10^{-4}$		0,87	0,86	0,85
	$7,94.10^{-4}$		0,83	0,82	0,81
	$9,90.10^{-4}$		0,81	0,80	0,79
	$1,47.10^{-3}$		0,78	0,76	0,75
	$1,96.10^{-3}$		0,76	0,73	0,71

FIGURE 14.- Détermination de Λ^0
par approximations
successives. (Méthode
de FUOSS).

ANILINE.



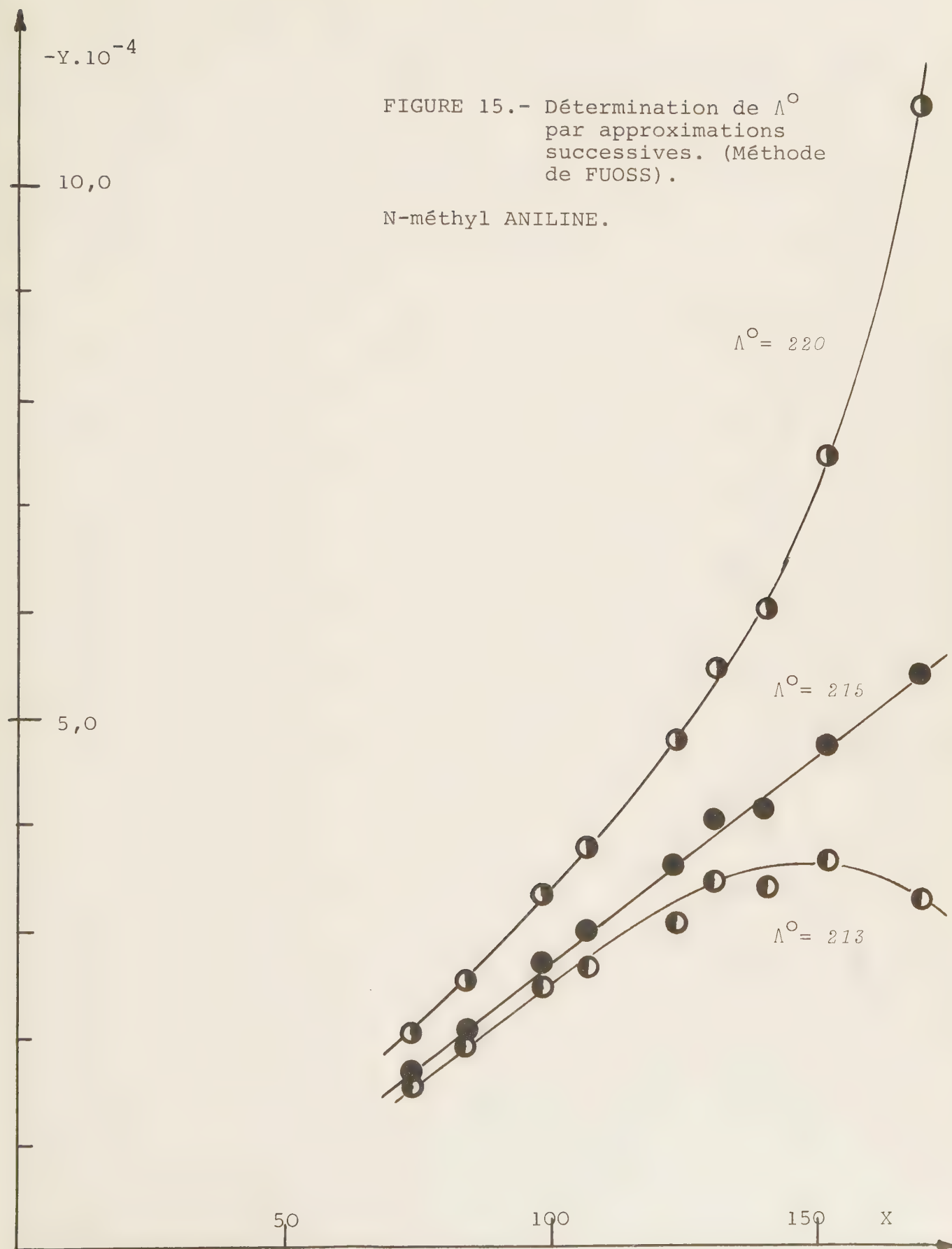
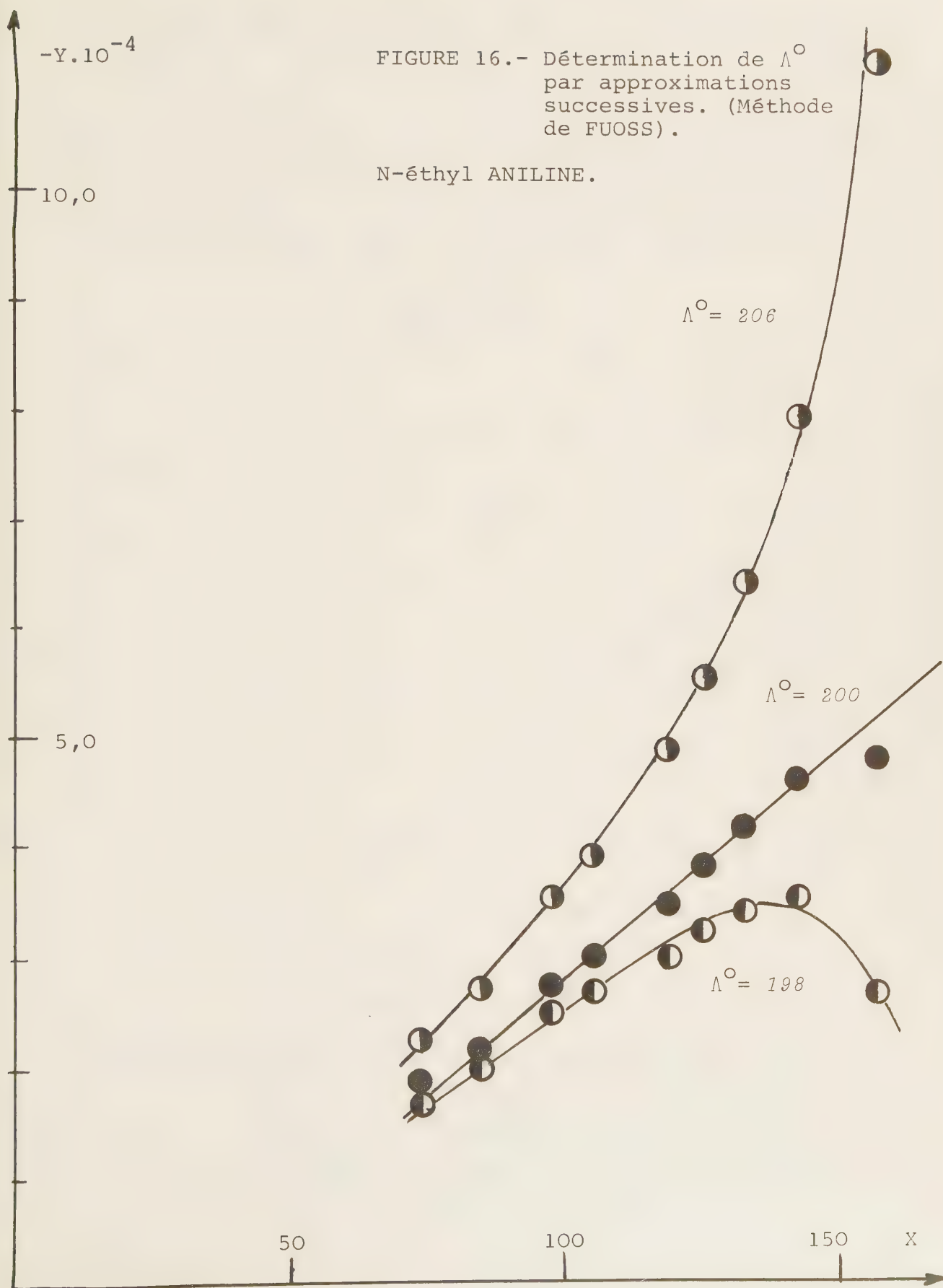


FIGURE 16.- Détermination de Λ^0
par approximations
successives. (Méthode
de FUOSS).

N-éthyl ANILINE.



On obtient finalement, pour Λ^0 , en deuxième approximation les valeurs 193, 215 et 200 $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivement pour les perchlorates d'anilines, de N-méthyl aniline et de N-éthyl aniline.

Ces dernières valeurs permettent de calculer le coefficient de dissociation α_2 en deuxième approximation, valeurs reportées dans le Tableau XXX, puis les nouvelles valeurs y_2 et x_2 . La figure 17 représente les fonctions $y_2=f(x_2)$ correspondantes dont on sait (voir page 28) qu'elles sont des fonctions linéaires dont le coefficient angulaire est égal à K, constante d'association du sel étudié.

TABLEAU XXX

Bases			A	NMA	NEA
Concentration (molarité)	$0,999.10^{-4}$	α_2 (équation 66)	0,97	0,97	0,97
	$1,99.10^{-4}$		0,94	0,945	0,94
	$2,99.10^{-4}$		0,92	0,93	0,92
	$3,98.10^{-4}$		0,90	0,905	0,90
	$4,975.10^{-4}$		0,89	0,89	0,885
	$7,94.10^{-4}$		0,84	0,855	0,84
	$9,90.10^{-4}$		0,82	0,83	0,815
	$1,47.10^{-3}$		0,78	0,80	0,77
	$1,96.10^{-3}$		0,75	0,77	0,74

La pente des droites $y_2 = f(x_2)$ est égale à

Aniline : $4,1.10^{+2}$

N-méthyl Aniline : $4,0.10^{+2}$

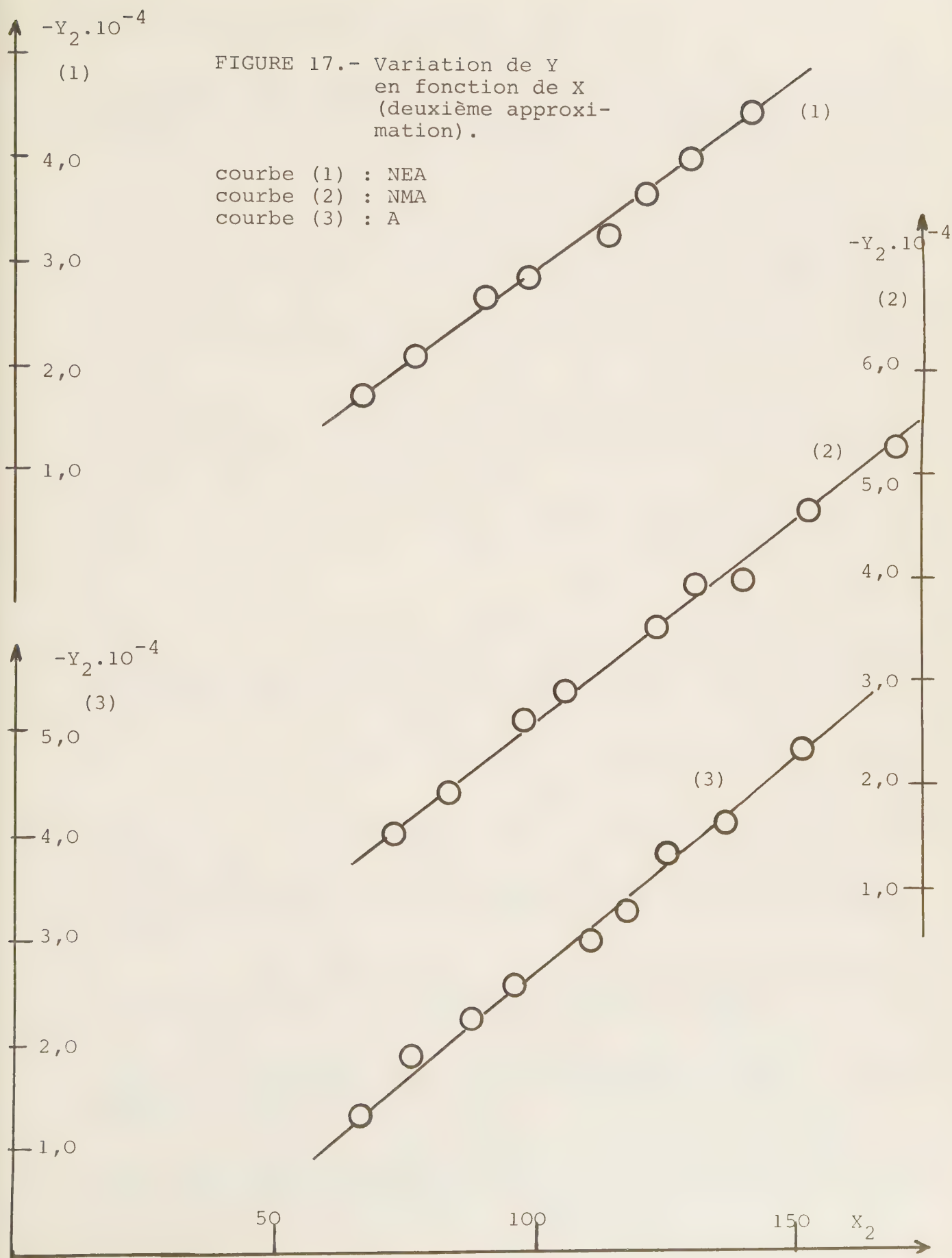
N-éthyl Aniline : $3,7.10^{+2}$

d'où les constantes de dissociation respectives :

Perchlorate d'Aniline : $2,4.10^{-3}$

Perchlorate de N-méthyl aniline : $2,5.10^{-3}$

Perchlorate de N-éthyl aniline : $2,7.10^{-3}$



III - 3 e/ Mesures spectrophotométriques

Les mesures potentiométriques, dont les résultats sont rapportés aux paragraphes III-3 et III-3 b, ne sont pas totalement satisfaisantes quant à leur précision. En effet, elles comportent des séries de mesures en solution non tamponnées.

Comme il a déjà été signalé en particulier par COETZEE et PADMANABHAN (46), les mesures effectuées dans ces conditions ne sont pas parfaitement reproductibles et des potentiels stables ne sont obtenus qu'après des temps assez longs d'immersion de l'électrode de verre. Cette difficulté se trouve augmentée par la nécessité d'opérer sur des solutions fraîches, comme nous l'avons déjà noté (37) à la suite de P. KARRER (47). De plus, on a besoin de la solubilité de KCl dans l'acétone, qui n'est pas connu avec précision parce que très faible.

On peut s'affranchir de ces deux difficultés, si l'on connaît le pK_a d'une base dans le même milieu, cette base étant alors utilisée comme base de référence. Il suffit en effet d'écrire deux fois l'équation (58) :

$$(U_{\text{rév}})_{II} = \varepsilon^{\theta} + \Phi_d + \frac{k}{F} \log y_{\text{RNH}^+} - \frac{k}{F} pK_a \quad \text{pour la solution inconnue, et :}$$

$$(U_{\text{rév}})_{II}^{\text{réf}} = \varepsilon^{\theta} + \Phi_d + \frac{k}{F} \log y_{\text{RNH}^+} - \frac{k}{F} pK_a^{\text{réf}} \quad \text{pour la solution de}$$

référence, qui, dans l'hypothèse où on se sert de la même cellule galvanique, et où les solutions comparées ont la même force ionique, se combinent pour donner :

$$pK_a = pK_a^{\text{réf}} + \frac{(U_{\text{rév}})_{II}^{\text{réf}} - (U_{\text{rév}})_{II}}{0,059_2} \quad (106)$$

équation qui n'est rigoureuse que si la tension de diffusion est la même dans les deux cas, ce qui signifie (voir page 60) que les ions issus de la dissociation de la base de référence et ceux provenant de celle de la base étudiée, ont des mobilités ioniques voisines.

Il va sans dire que tout ceci ne présente d'intérêt que si le pK_a de la base de référence a pu être déterminé par une méthode totalement indépendante de la potentiométrie.

C'est ce qui a motivé l'étude spectrophotométrique de l'ortho, de la para et de la méta-nitroaniline, selon la méthode décrite au paragraphe II-3, page 29, et dont nous donnons ci-dessous les résultats numériques.

Pour des raisons qui apparaîtront dans la suite de l'exposé, nous sommes amené à disjoindre le cas de la méta-nitroaniline de ceux de l'ortho et de la para nitro-aniline.

1°) Cas de l'ortho et de la para nitro-aniline

On commence par vérifier que la loi de variation de la densité optique d'une solution de base est correctement représentée par la loi de Beer, ce que montrent les figures 18 et 19 (les densités optiques sont mesurées à la longueur d'onde du maximum d'absorption de la base, soit respectivement 400 et 368 mμ pour l'ortho et la para nitro-aniline).

L'influence, sur le spectre d'absorption de la solution, d'additions successives de différentes concentrations d'acides, (agent de protonation) à une solution contenant une concentration donnée de base, est mise en évidence par les figures 20 et 21.

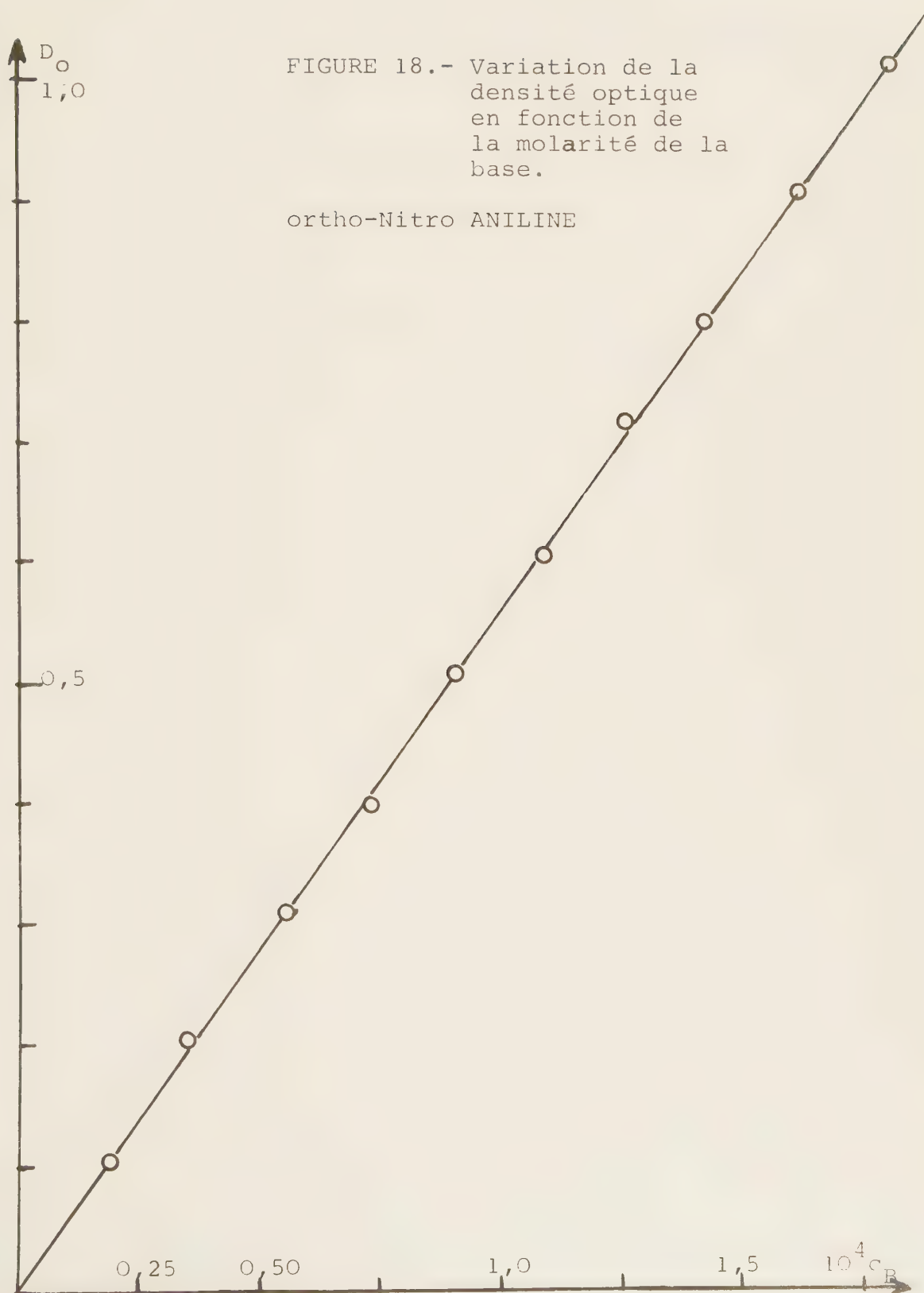
On remarquera en particulier que le maximum d'absorption n'est pas déplacé en longueur d'onde. S'il y avait formation d'un complexe plus ou moins stable RNH^+ , RN il y aurait apparition d'un maximum décalé en longueur d'onde (voir plus loin le cas de la méta nitro-aniline. COETZEE et PADMANABHAN (46) notent, par exemple, que le maximum d'absorption du complexe d'homoconjugaison de l'ortho-nitrophénol, dans l'acétonitrile, est déplacé vers les faibles longueurs d'onde. Ceci peut être rapproché du fait que la formation de complexes stables, accepteur-donneur, par liaison-hydrogène s'accompagnent d'un déplacement des bandes d'absorption dans le spectre infrarouge (48).

L'acide utilisé comme agent de protonation est l'acide perchlorique à 65 % RP Prolabo. Son emploi sous cette forme entraîne obligatoirement l'addition simultanée d'une certaine quantité d'eau. (Ceci reproduit effectivement les conditions expérimentales des mesures potentiométriques dans l'acétone). Nous avons essayé de mettre en évidence son influence en remplaçant l'acide perchlorique commercial par une solution d'acide perchlorique à laquelle nous avons ajouté la quantité d'anhydride acétique nécessaire pour transformer la solution aqueuse en une solution d'acide perchlorique anhydre dans l'acide acétique, selon une technique assez employée dans les titrages en solvants non aqueux.

Les résultats se rapportant à la solution commerciale d'acide perchlorique seront dits en milieu "non anhydre", ceux correspondant à la solution acétique seront notés comme étant obtenus en milieu "anhydre".

Les tableaux et figures des pages suivantes rassemblent les valeurs des densités optiques mesurées ainsi que les résultats intermédiaires nécessaires à leur interprétation graphique, basée sur l'équation (80) déjà écrite page 33 et que nous réécrivons ci-dessous :

$$\frac{C_A \epsilon_1}{D_0 - D} = \frac{K}{\alpha} \frac{\epsilon_1}{D} + \frac{1}{\alpha} \quad (80)$$



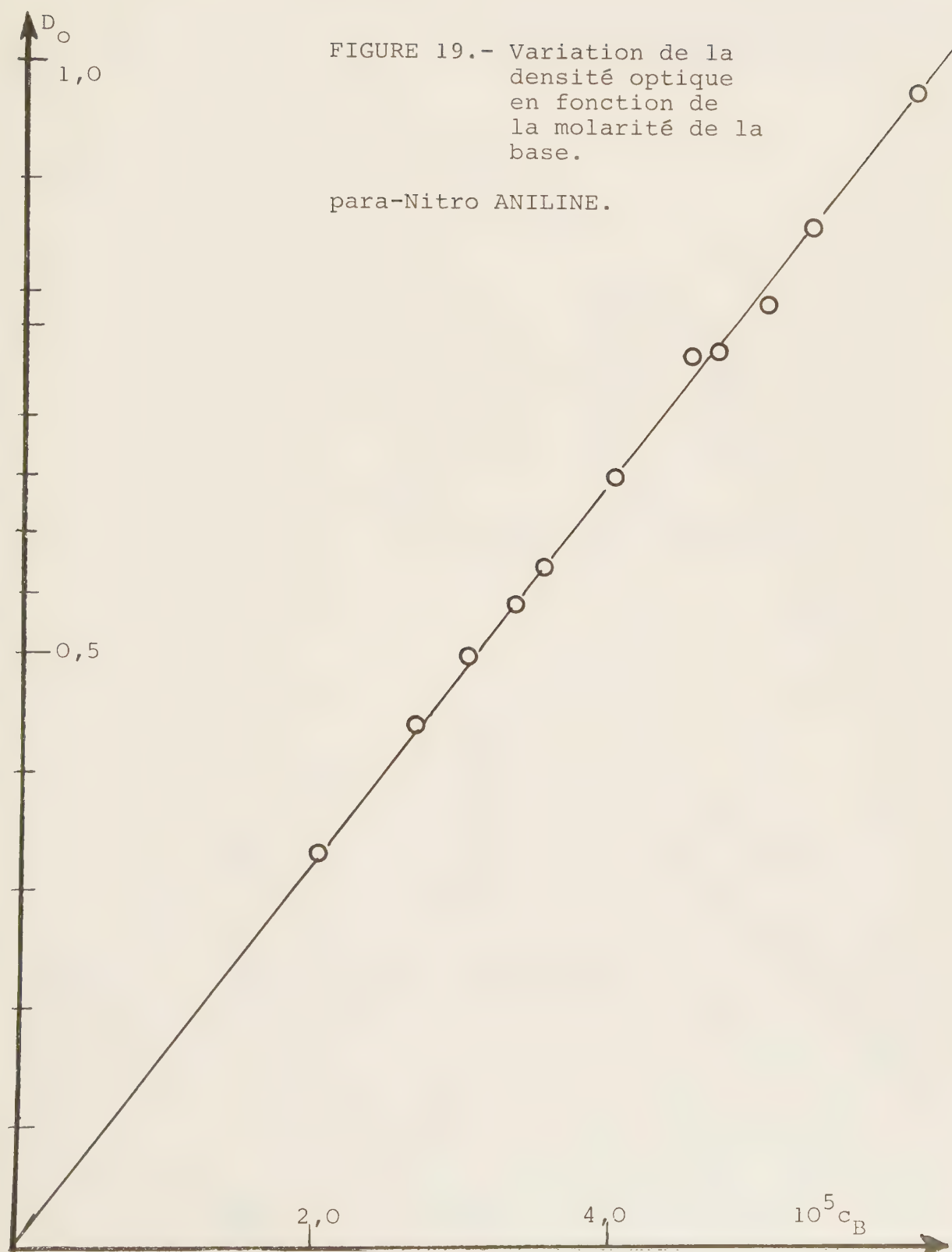


FIGURE 20.- Influence de la concentration en acide sur le spectre d'absorption de l'ortho-Nitro ANILINE.
($c_B = 1,6 \cdot 10^{-4}$)

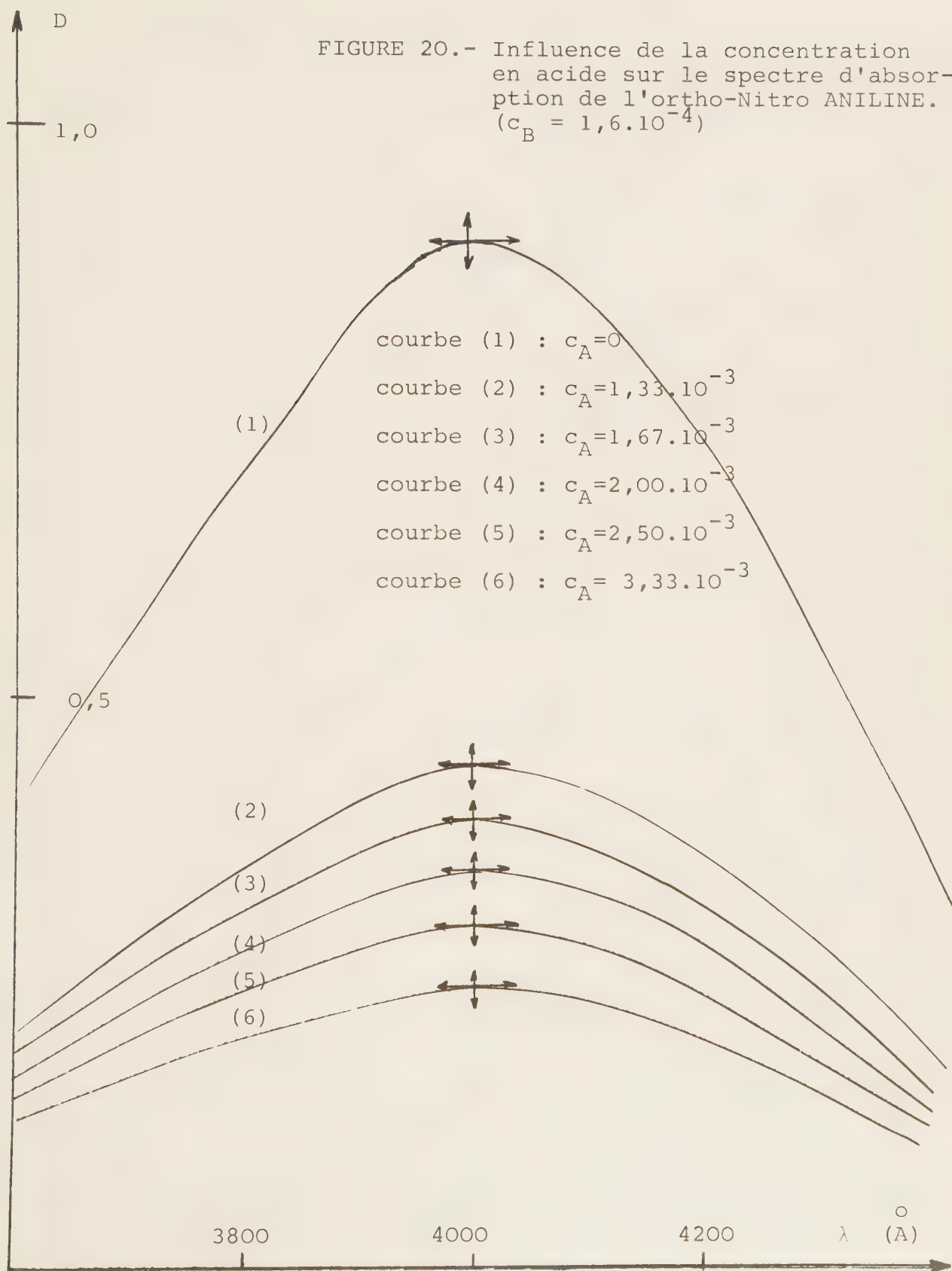
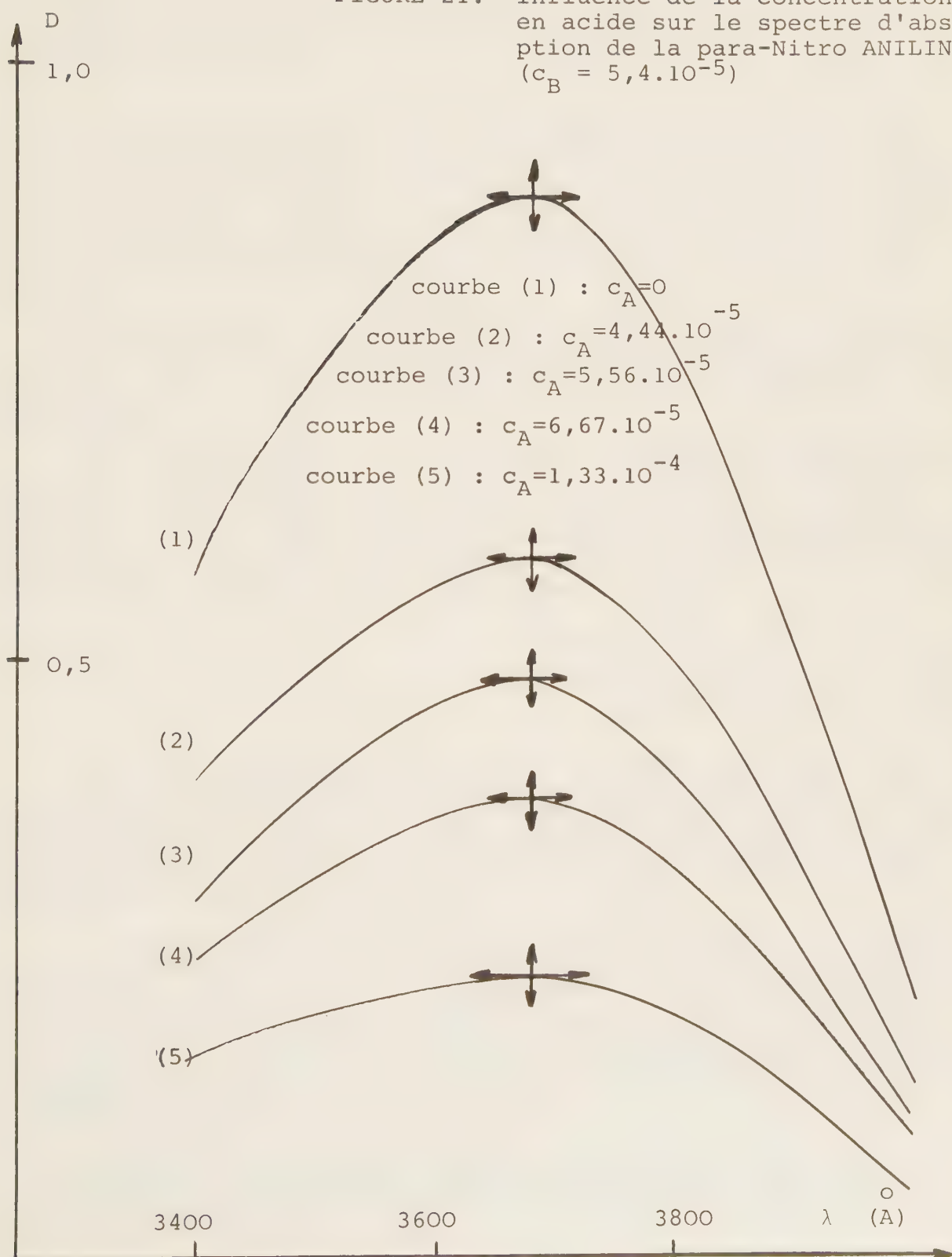


FIGURE 21.- Influence de la concentration en acide sur le spectre d'absorption de la para-Nitro ANILINE.
($c_B = 5,4 \cdot 10^{-5}$)



Les résultats appellent les remarques suivantes :

- aux erreurs d'expérience près, les ordonnées à l'origine des droites des figures 22 et 24 sont égales à 1. Ce qui justifie ce que nous avons considéré comme vrai par ailleurs, à savoir que le coefficient de dissociation de l'acide perchlorique dans ces conditions est pratiquement égal à l'unité.

- en milieu "anhydre" les points représentatifs se groupent sur la même droite, mais l'ordonnée à l'origine est supérieure à 1. On doit donc pouvoir considérer le coefficient de dissociation de l'acide perchlorique dans ces conditions d'utilisation, comme ne variant presque pas avec la concentration en acide. Ce n'est pas improbable compte tenu d'une part de la faible étendue du domaine de concentration et d'autre part de la grande dilution en acide.

Nos résultats conduisent à attribuer à l'acide perchlorique "anhydre" en solution dans l'acétone, un pK approximatif de $3,5 \pm 0,2$. Il faut noter que cette valeur n'est pas en accord avec celle donnée par COETZEE (44) dans le même milieu, soit environ 2,6.

L'influence de la petite quantité d'acide acétique que contient alors la solution d'acide perchlorique est du même ordre de grandeur que celle de la petite quantité d'eau que contient l'acide perchlorique "non anhydre" puisque les mesures rapportées conduisent dans les deux cas à la même valeur de pK, comme le montrent les résultats suivants :

p - nitro aniline	pK milieu "non anhydre" 4,21
	pK milieu "anhydre" 4,20
o - nitro aniline	pK milieu "non anhydre" 3,00

On remarquera peut-être que ces valeurs sont légèrement différentes de celles que nous avons déjà publiées (40). La raison en est la suivante. Nous avons alors commis une erreur dans l'interprétation des mêmes résultats numériques, en attribuant une importance non justifiée à une légère variation des pK calculés, avec la concentration en acide.

L'interprétation graphique que nous donnons ici met clairement en évidence que cette variation est due aux incertitudes expérimentales, qu'il ne s'agit pas d'un quelconque effet de sel, d'ailleurs beaucoup trop faible pour pouvoir être représenté quantitativement par une loi du type DEBYE et HÜCKEL, et que d'autre part le pK calculé est bien une constante thermodynamique (comme nous l'avons dit page 30), qui doit être indépendante de la force ionique.

Notons enfin que les valeurs de pK déterminées graphiquement sont bien égales aux moyennes arithmétiques des valeurs calculées en milieu "non anhydre" (voir (40) et (49)).

TABLEAU XXXI

Para nitro aniline $\lambda = 368 \text{ m}\mu$ (milieu non anhydre $\epsilon_1 = 1,63.10^4$)

$\frac{c_A \epsilon_1}{D_0 - D}$	$\frac{1}{D}$	D_0	D	
2,54	1,55	0,96	0,645	$c_A = 4,9.10^{-5}$ $\epsilon_1 c_A = 0,80$
3,07	1,85	0,80	0,54	
3,30	2,07	0,725	0,483	
3,55	2,38	0,645	0,42	
4,10	2,74	0,56	0,365	
4,65	3,19	0,485	0,313	
6,67	5,00	0,32	0,20	
2,97	1,82	0,95	0,55	$c_A = 7,3.10^{-5}$ $\epsilon_1 c_A = 1,19$
3,33	2,28	0,795	0,438	
3,77	2,50	0,715	0,40	
4,14	2,87	0,635	0,348	
4,44	3,37	0,555	0,297	
5,19	3,98	0,48	0,251	
7,93	6,06	0,315	0,165	
3,11	2,28	0,94	0,438	$c_A = 9,6.10^{-5}$ $\epsilon_1 c_A = 1,56$
3,71	2,74	0,785	0,365	
4,08	3,05	0,71	0,328	
4,46	3,57	0,63	0,280	
5,20	4,00	0,55	0,250	
5,75	4,90	0,475	0,204	
8,66	7,41	0,315	0,135	
3,49	2,67	0,93	0,375	$c_A = 1,19.10^{-4}$ $\epsilon_1 c_A = 1,94$
4,16	3,18	0,78	0,314	
4,51	3,70	0,70	0,27	
4,94	4,31	0,625	0,232	
5,79	4,76	0,545	0,21	
6,62	5,65	0,47	0,177	
9,70	9,10	0,31	0,11	
3,85	3,07	0,925	0,325	$c_A = 1,415.10^{-4}$ $\epsilon_1 c_A = 2,31$
4,55	3,82	0,77	0,262	
5,00	4,29	0,695	0,233	
5,56	5,00	0,615	0,200	
6,36	5,65	0,54	0,177	
7,33	6,66	0,465	0,150	
10,74	10,52	0,31	0,095	

Détermination graphique du pK_a : $pK_a = 4,21$ (4,207)

FIGURE 22.- Détermination graphique du pK_a
de la para-Nitro ANILINE.
(éq.80).

"milieu non anhydre"

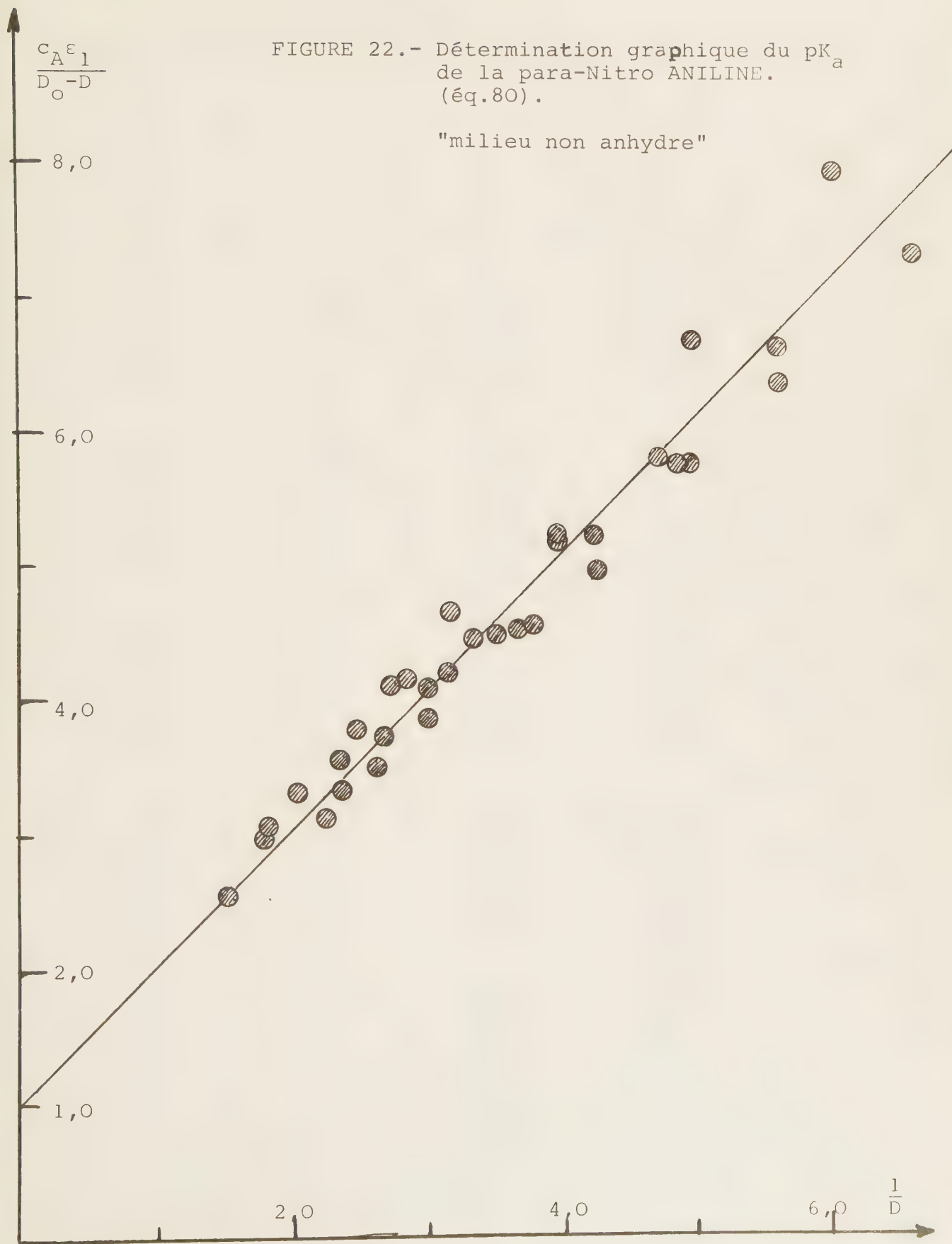


TABLEAU XXXII

Para nitro aniline $\lambda = 368 \text{ m}\mu$ (milieu anhydre) $\epsilon_1 = 1,63 \cdot 10^{-4}$

$\frac{c_A \epsilon_1}{D_0 - D}$	$\frac{1}{D}$	D_0	D	
3,46	1,69	0,96	0,590	$c_A = 0,784 \cdot 10^{-4}$ $c_A \epsilon_1 = 1,28$
4,20	2,02	0,80	0,495	
4,49	2,27	0,725	0,440	
4,83	2,63	0,645	0,380	
5,12	3,23	0,560	0,310	
6,09	3,64	0,485	0,275	
8,83	5,71	0,32	0,175	
4,08	2,06	0,95	0,485	$c_A = 1,165 \cdot 10^{-4}$ $c_A \epsilon_1 = 1,90$
4,75	2,53	0,795	0,395	
5,43	2,74	0,715	0,365	
5,76	3,28	0,635	0,305	
6,23	4,00	0,555	0,250	
7,31	4,54	0,48	0,220	
10,86	7,14	0,315	0,140	
4,69	2,47	0,940	0,405	$c_A = 1,538 \cdot 10^{-4}$ $c_A \epsilon_1 = 2,51$
5,46	3,08	0,785	0,325	
5,97	3,45	0,710	0,290	
6,61	4,00	0,630	0,250	
7,27	4,88	0,550	0,220	
8,51	5,56	0,475	0,180	
12,55	8,70	0,315	0,115	
5,23	2,98	0,930	0,335	$c_A = 1,905 \cdot 10^{-4}$ $c_A \epsilon_1 = 3,11$
6,16	3,64	0,780	0,275	
6,83	4,08	0,700	0,245	
7,49	4,76	0,625	0,210	
8,41	5,71	0,545	0,175	
9,87	6,45	0,470	0,155	
14,81	10,00	0,310	0,100	
5,63	3,70	0,925	0,270	$c_A = 2,264 \cdot 10^{-4}$ $c_A \epsilon_1 = 3,69$
6,96	4,17	0,770	0,240	
7,61	4,76	0,695	0,210	
8,68	5,26	0,615	0,19	
9,58	6,45	0,540	0,155	
11,18	7,41	0,465	0,135	
16,77	11,11	0,310	0,090	

Détermination graphique du pK_a : $pK_a = 4,20$ (4,202)

FIGURE 23.- Détermination graphique du pK_a
de la para-Nitro ANILINE.
(ég. 80)

"milieu anhydre"

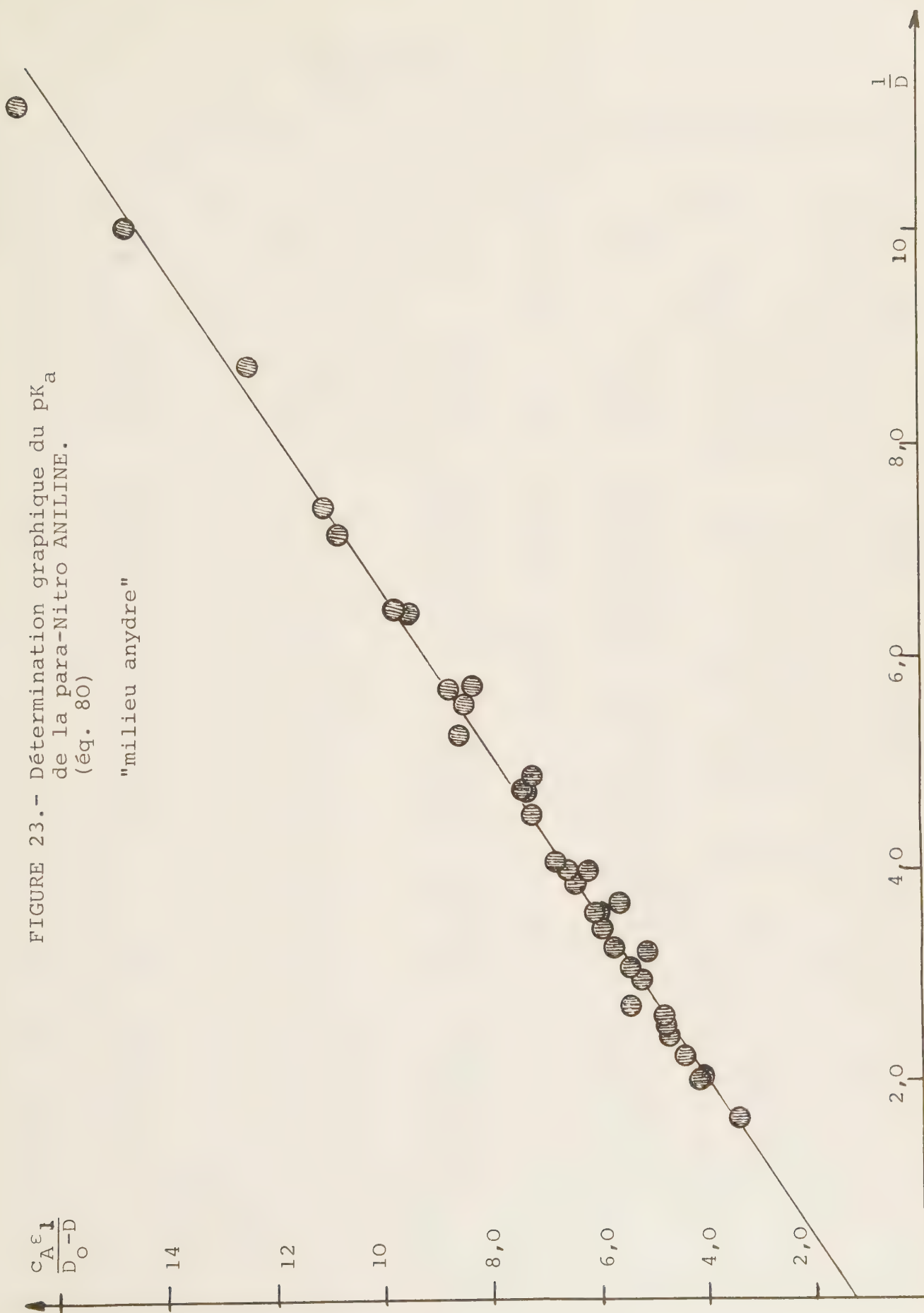


TABLEAU XXXIII

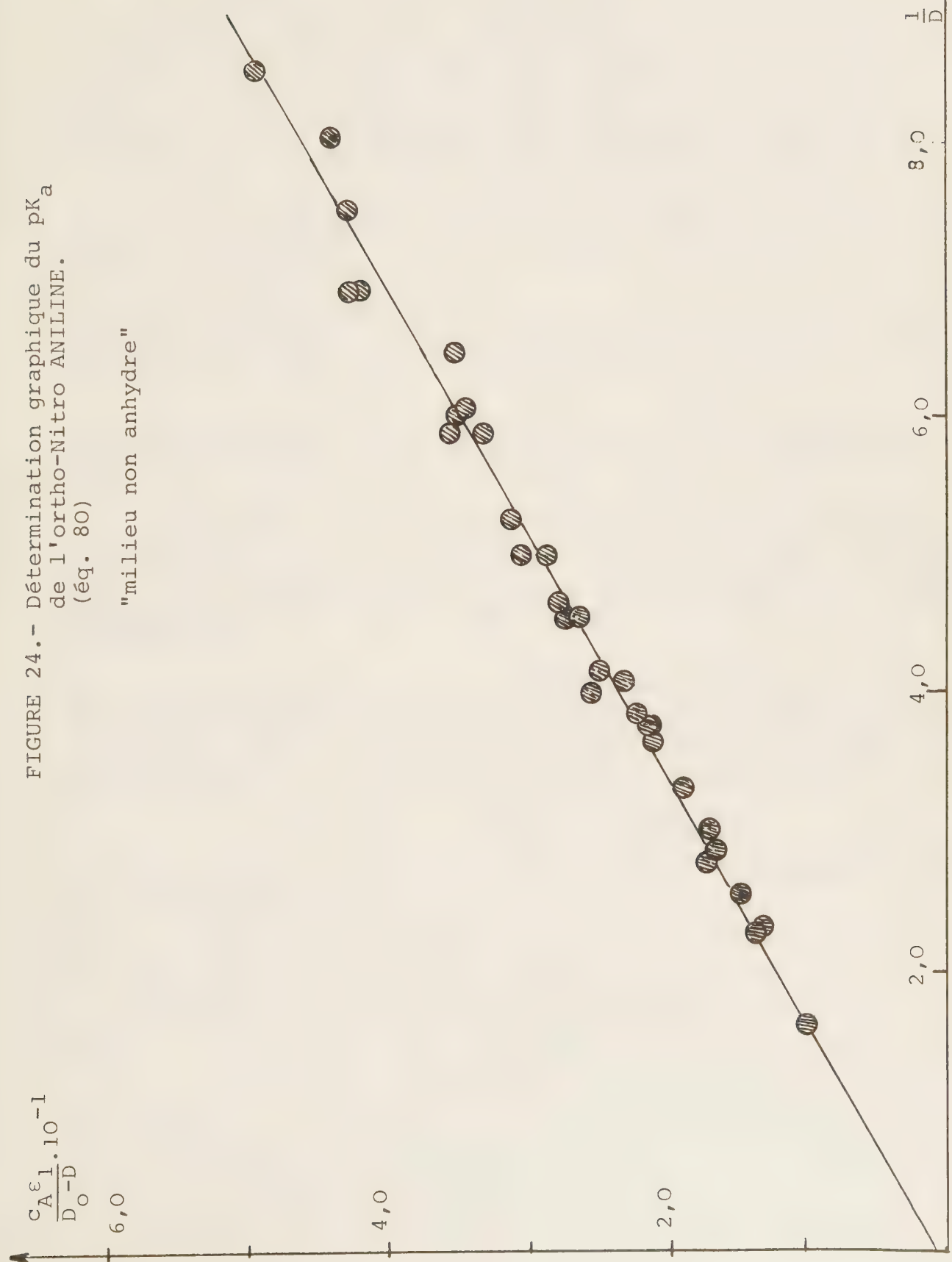
Ortho nitro aniline $\lambda = 400 \text{ m}\mu$ (milieu non anhydre $\epsilon_1 = 5,64 \cdot 10^3$)

$\frac{c_A \epsilon_1}{D_O - D}$	$\frac{1}{D}$	D_O	D	
10,0	1,61	0,695	0,62	$c_A = 1,33 \cdot 10^{-4}$ $\epsilon_1 c_A = 0,75$
13,6	2,27	0,495	0,44	
16,7	2,86	0,395	0,35	
21,4	3,77	0,295	0,265	
13,3	2,32	0,995	0,43	$c_A = 1,33 \cdot 10^{-3}$ $\epsilon_1 c_A = 7,50$
14,8	2,56	0,895	0,39	
17,2	2,78	0,795	0,36	
19,0	3,33	0,695	0,30	
22,2	3,85	0,597	0,26	
27,3	4,54	0,495	0,22	
33,3	5,88	0,395	0,17	
44,1	8,00	0,295	0,125	
17,1	3,03	0,985	0,33	$c_A = 1,98 \cdot 10^{-3}$ $c_A \epsilon_1 = 11,2$
19,1	3,33	0,885	0,30	
21,6	3,77	0,790	0,265	
24,9	4,16	0,690	0,24	
28,7	5,00	0,590	0,20	
34,5	6,06	0,490	0,165	
42,9	7,46	0,395	0,135	
21,1	3,64	0,975	0,275	$c_A = 2,62 \cdot 10^{-3}$ $\epsilon_1 c_A = 14,8$
23,3	4,08	0,880	0,245	
26,4	4,54	0,780	0,22	
30,5	5,00	0,685	0,20	
35,7	5,88	0,585	0,17	
42,8	6,89	0,490	0,145	
25,6	4,00	0,965	0,25	$c_A = 3,24 \cdot 10^{-3}$ $\epsilon_1 c_A = 18,3$
27,9	4,65	0,870	0,215	
31,3	5,26	0,775	0,19	
35,2	6,45	0,675	0,155	
42,1	6,89	0,580	0,145	
49,8	8,47	0,485	0,118	

Détermination graphique du pK_a : $pK_a = 3,00$ (2,996)

FIGURE 24.- Détermination graphique du pK_a
de l'ortho-Nitro ANILINE.
(éq. 80)

"milieu non anhydre"



2°) Cas de la méta-nitro aniline

La méta-nitro aniline s'avère être une base assez forte. Ceci rend inexploitable la façon d'opérer décrite pour les deux autres bases homologues. En effet, vu la concentration de base utilisée celle-ci étant fixée par la valeur du coefficient d'extinction moléculaire, il suffit d'une très faible concentration d'acide pour déplacer totalement l'équilibre vers la formation de RNH^+ et diminuer ainsi la densité optique de la solution dans les proportions beaucoup plus importantes.

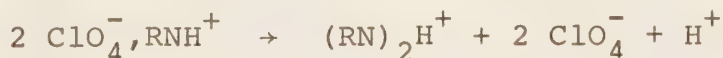
En contre partie, nous avons pu préparer le perchlorate de méta-nitro anilinium et faire des mélanges de base et de sel, ce qui revient au même que d'ajouter des quantités variées d'acide perchlorique.

Les courbes représentées sur la figure 25 et comparables à celles des figures 20 et 21 montrent les variations de D en fonction de λ pour différents mélanges de base et de sel, tels que la concentration de perchlorate soit constante.

On remarque immédiatement qu'une variation des quantités relatives des deux formes de la base entraîne un déplacement du maximum d'absorption vers les plus faibles longueurs d'onde.

Nous avons déjà écrit plus haut que ceci est caractéristique de la formation de complexes d'association base-cation du type $(\text{RN})_2\text{H}^+$, dans la mesure où il n'y a pas de raison de penser que l'anion perchlorate ou le cation acide conjugué de la base absorbe, dans ce cas particulier, davantage que dans les deux cas précédents.

Le fait qu'une solution ne contenant que le sel absorbe et que cette absorption est régie par une loi linéaire, comme le montre la figure 26, nous conduit à penser que dans une solution dans l'acétone, de perchlorate de méta-nitro anilinium, on doit considérer la réaction représentée par la relation :



Les résultats expérimentaux conduisent aux valeurs caractéristiques suivantes :

RN	maximum d'absorption	377 mμ
$(\text{RN})_2\text{H}^+$	maximum d'absorption	332 mμ
coefficients d'extinction moléculaires		
de RN :	à 377 mμ	$\epsilon_1 = 1,4.10^3$
	à 332 mμ	$\epsilon_1 = 0,83.10^3$
de $(\text{RN})_2\text{H}^+$:		
	à 377 mμ	$\epsilon_3 = 0,08.10^3$
	à 332 mμ	$\epsilon_3 = 0,30.10^3$

FIGURE 25.- Influence de la concentration en acide sur le spectre d'absorption de la méta-Nitro ANILINE.

(le rapport $\frac{c_B}{c_S}$ est modifié en faisant varier c_B de $6,7.10^{-5}$ à 8.10^{-4} , tout en maintenant c_S constant et égal à : 2.10^{-3})

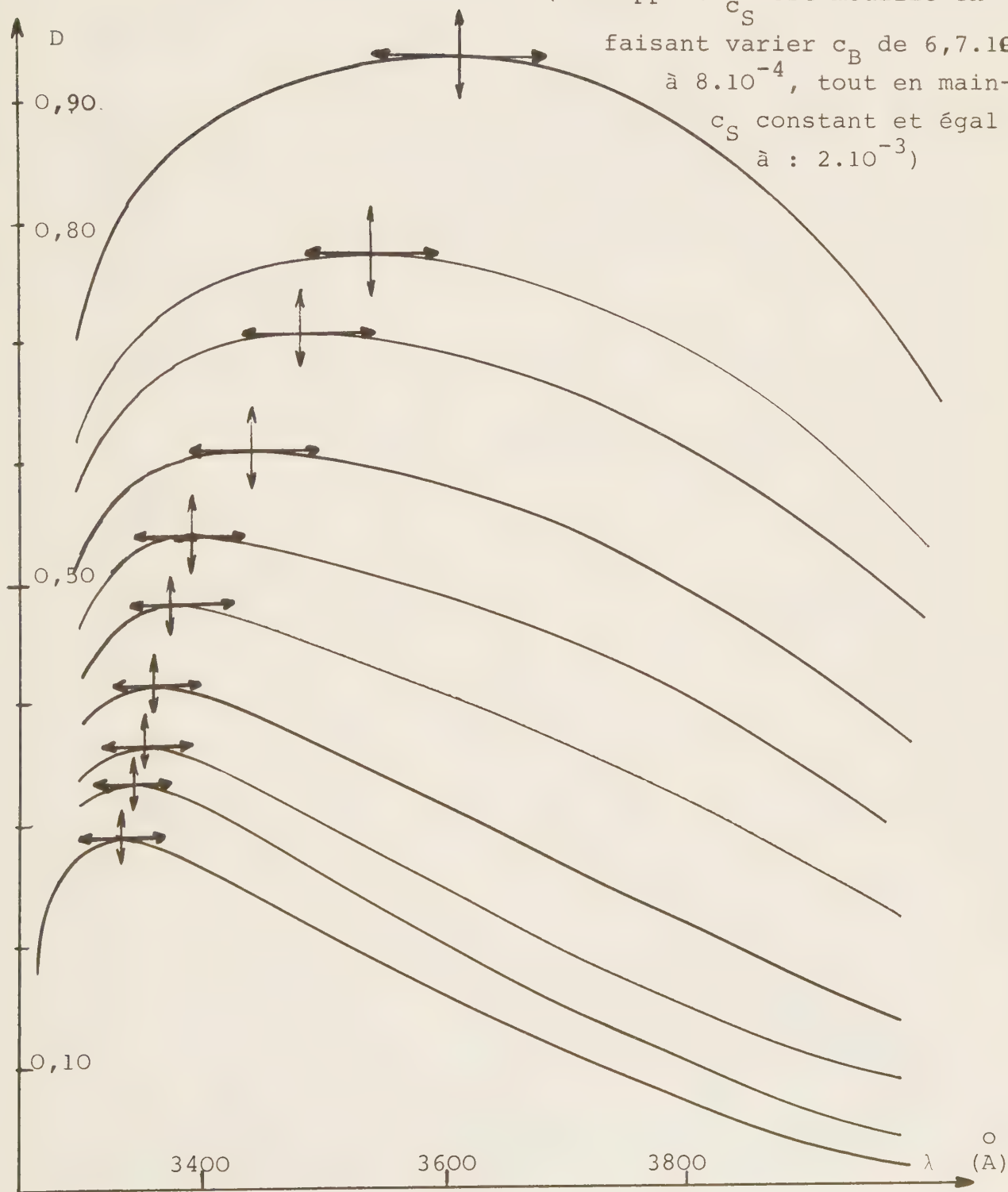
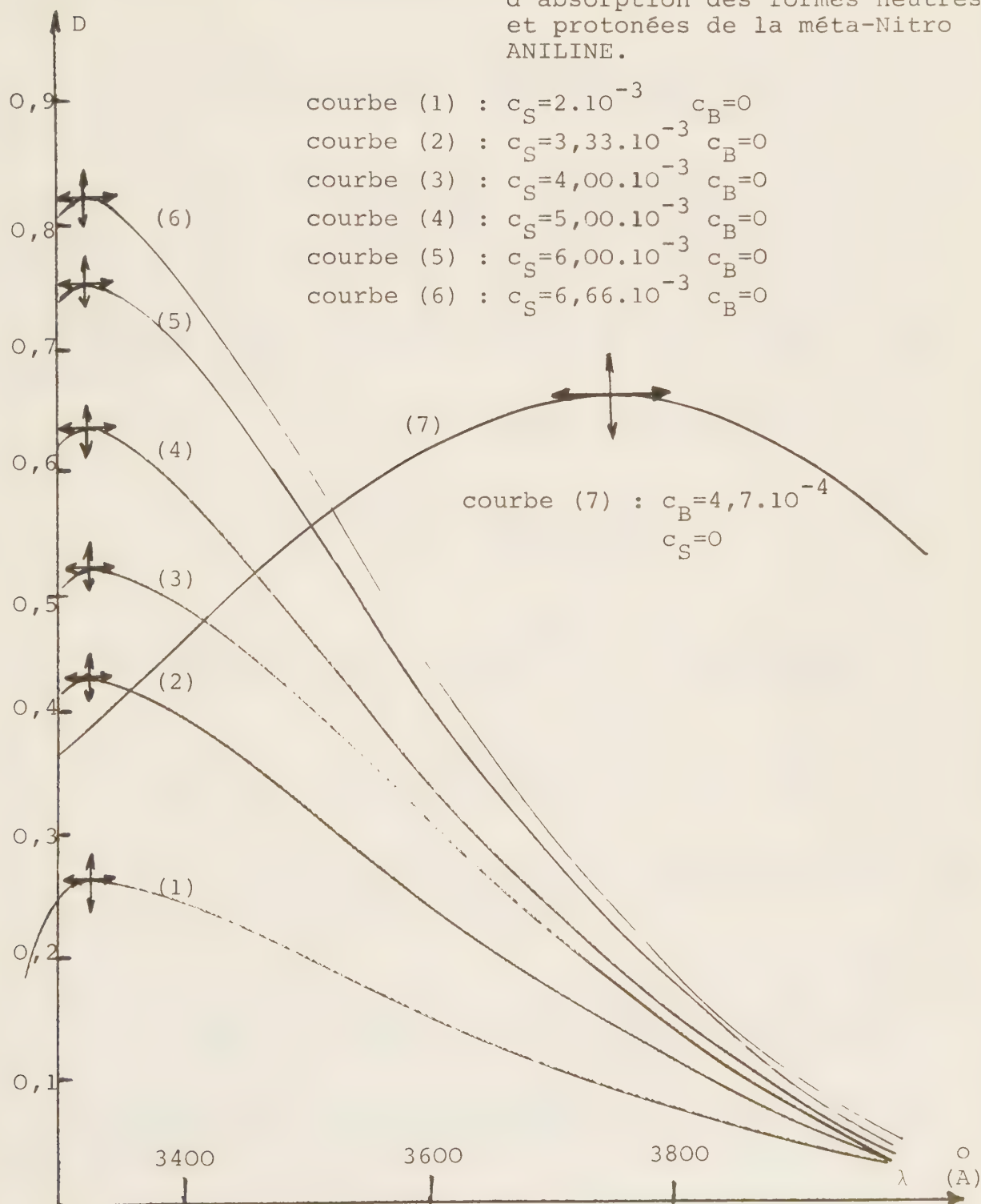


FIGURE 26.- Comparaison des spectres d'absorption des formes neutres et protonées de la méta-Nitro ANILINE.



(la pente des courbes représentatives des variations de D en fonction de c_S , dans le cas d'une solution de sel, étant égale à $\frac{\epsilon_3}{2}$).

Considérons les courbes représentatives des variations de la densité optique d'une solution contenant à la fois le sel et la base, en fonction de la concentration analytique c_B , (à $c_S = \text{Cte}$).

Nous les avons tracées aux deux longueurs d'ondes particulières, 377 et 332 $m\mu$, comme il apparaît sur la figure 27. A chacune des deux longueurs d'ondes considérées, la courbe présente deux parties linéaires respectivement parallèles aux droites $D = \epsilon_1 c_B$ et $D = \frac{\epsilon_3}{2} c_S$. Cette forme de la courbe est effectivement celle que laisse prévoir l'analyse des divers équilibres présents en solution que nous avons traitée au paragraphe II - 3b, page 33.

Reprenons à cet effet l'équation générale (86) écrite page 35 :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{\epsilon_1 + k_2 c_{H^+} \cdot \epsilon_3 k_3 c_1}{\epsilon_1 \{1 + k_2 c_{H^+} + 2 k_2 k_3 c_{H^+} c_1\}} \quad (86)$$

$$\text{où : } c_1 = c_{RNH^+}$$

$$\text{Rappelons la définition de } k_2 : \quad k_2 = \frac{c_{RNH^+}}{c_{RN} \cdot c_{H^+}}$$

d'où :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1}{\epsilon_1} \cdot \left\{ \frac{\epsilon_1 + \epsilon_3 k_3 c_{RNH^+}}{1 + k_2 c_{H^+} + 2 k_3 c_{RNH^+}} \right\} \quad (107)$$

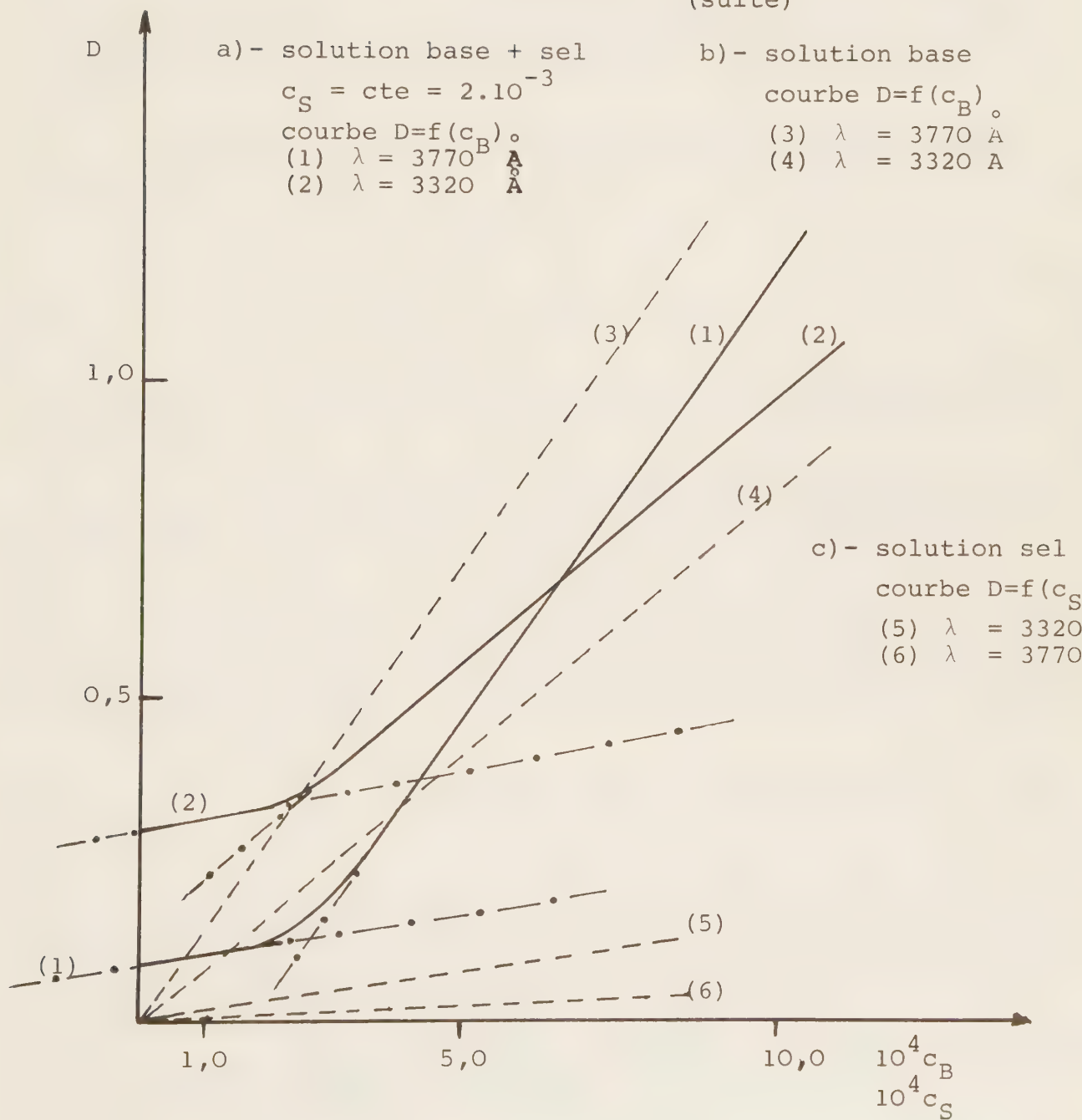
Si l'on tient compte des définitions des différentes constantes d'équilibre (49), il vient finalement :

$$D = (c_B + c_S) \left\{ \frac{\epsilon_1}{1 + \frac{c_{RNH^+}}{c_{RN}} + 2 \frac{c_{(RN)2H^+}}{c_{RN}}} + \frac{\epsilon_3}{2 + \frac{c_{RNH^+}}{c_{(RN)2H^+}} + \frac{c_{RN}}{c_{(RN)2H^+}}} \right\} \quad (108)$$

Considérons une solution contenant une concentration donnée c_S de sel à laquelle on ajoute des quantités successives de base, c_B .

Dans la première partie de l'expérience représentée par la première partie de la courbe, il ne faut considérer que la formation de l'espèce $(RN)2H^+$ et l'on peut considérer que la

FIGURE 27.- méta-Nitro ANILINE
(suite)



concentration de la forme neutre de la base RN reste négligeable devant celles des autres formes. L'équation ci-dessus s'écrit alors :

$$D = (c_B + c_S) \left\{ \frac{\varepsilon_3}{2 + \frac{c_{RNH^+}}{c_{(RN)2H^+}}} \right\} \quad (108-a)$$

c_S étant constant, cette équation est bien celle d'une droite de pente ε_3 dans la mesure où l'on peut considérer la concentration de $2 RNH^+$ négligeable devant celle de $(RN)2H^+$ soit lorsque k_3 est grand.

Lorsqu'on ajoute un excès de base, c'est-à-dire lorsque la concentration c_{RN} devient considérablement supérieure aux deux autres, l'équation devient :

$$D = (c_B + c_S) \varepsilon_1 \quad (108-b)$$

qui est bien celle d'une droite de pente ε_1 .

III - 3 f/ Mesures spectrophotométriques et potentiométriques associées .

1) Considérons le même dispositif expérimental que celui décrit page 25 et dont les déterminations sont rapportées aux paragraphes III-3a et III-3b, et utilisons le pour suivre le titrage de la para nitro aniline par l'acide perchlorique.

La tension électrique réversible de la cellule est alors donnée par l'équation (109) qui est une généralisation de l'équation (57) page 27, au cas où l'on peut déterminer spectrophotométriquement le rapport des concentrations des formes neutres et protonées de la base :

$$(U_{\text{rév}})_{II} = \varepsilon^\theta + \phi_d + \frac{k}{F} \log y_{RNH^+} - \frac{k}{F} pK_a + \frac{k}{F} \log \left\{ \left(\frac{D_O - D}{D} \right) \alpha \right\} \quad (109)$$

où α est le coefficient de dissociation du perchlorate de p-NA.

L'équation (90) permet ici encore d'évaluer la tension de diffusion, celle-ci s'écrit de la façon suivante en tous points de la courbe de neutralisation (les mobilités ioniques se voyant attribuer les mêmes valeurs qu'aux pages 60 et 66) :

$$\phi_d = - 7,8 \cdot 10^{-3} \left\{ \frac{c_{KCl} - 1,658c_{BH^+} - 1,496c_{H^+}}{1,102c_{H^+} + 1,081c_{BH^+} - c_{KCl}} \right\} \log \frac{1,102c_{H^+} + 1,081c_{BH^+}}{c_{KCl}} \quad (110)$$

Les concentrations c_{BH^+} et c_{H^+} peuvent être reliées aux densités optiques et à la concentration analytique c_A de l'acide perchlorique par le groupe d'équations suivant :

$$\begin{aligned} c_{BH^+} &= \frac{D_O - D}{\epsilon_1} - (1-\alpha)c_A \\ c_{H^+} &= c_A - \frac{D_O - D}{\epsilon_1} \end{aligned} \quad (111)$$

d'où l'on déduit, en tenant compte de $\epsilon_1 = 1,63 \cdot 10^4$ (voir p.91) :

$$1,102c_{H^+} + 1,081c_{RNH^+} = (2,1 \cdot 10^{-2} + 1,081\alpha)c_A - 1,29 \cdot 10^{-6}(D_O - D) \quad (112)$$

$$1,658c_{RNH^+} + 1,496c_{H^+} = (1,658\alpha - 0,162)c_A + 9,9 \cdot 10^{-6}(D_O - D) \quad (113)$$

Si l'on considère le point particulier de la courbe de neutralisation où $\log \frac{D_O - D}{D} = 0$, les courbes des figures 28 et 29 et le tableau XXXIV montrent qu'en ce point les différents paramètres intervenant dans l'équation (109) prennent les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} (U_{rév})_{II} &= 0,5465 & D_O - D &= 0,51 \\ c_A &= 0,92 \cdot 10^{-4} & \sqrt{c_A} &= 9,6 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Dans ces conditions, on peut attribuer à α la valeur 0,97 (voir page 82), d'où : $\sqrt{c_A \alpha} = 9,4 \cdot 10^{-3}$

Ce qui entraîne :

$$1,102c_{H^+} + 1,081c_{RNH^+} = 9,8 \cdot 10^{-5} \quad (114)$$

$$1,658c_{RNH^+} + 1,486c_{H^+} = 12,8 \cdot 10^{-5} \quad (115)$$

$$\Phi_d = -7,8 \cdot 10^{-3} \left\{ \frac{c_{KCl} - 12,8 \cdot 10^{-5}}{9,8 \cdot 10^{-5} - c_{KCl}} \right\} \log \frac{9,8 \cdot 10^{-5}}{c_{KCl}} \quad (116)$$

Soit, avec $c_{KCl} = 3 \cdot 10^{-4}$:

$$\Phi_d = -0,0032 \quad (117)$$

TABLEAU XXXIV

x (**)	D (*)	$\frac{D_o - D}{D}$	$\log \frac{D_o - D}{D}$	$(U_{rév})_{II}$
0	1,02			
1	0,95	0,1579	-0,802	0,497
2	0,88	0,250	-0,602	0,5095
4	0,64	0,7188	-0,143	0,5335
6	0,394	1,792	0,253	0,566
8	0,248	3,435	0,536	0,580
10	0,178	5,180	0,714	0,5865
20	0,147	6,483	0,812	0,5995
30	0,070	14,71	1,167	0,618
40	0,050	21,00	1,322	0,636

(*) sol. mère pNA : $5,0 \cdot 10^{-3} M$

(**) sol. de mesure :

pour 50 cm^3 de solution

$0,625 \text{ cm}^3$ sol. mère pNA
 $+ x \text{ cm}^3 \text{ HClO}_4 \cdot 10^{-3} N$

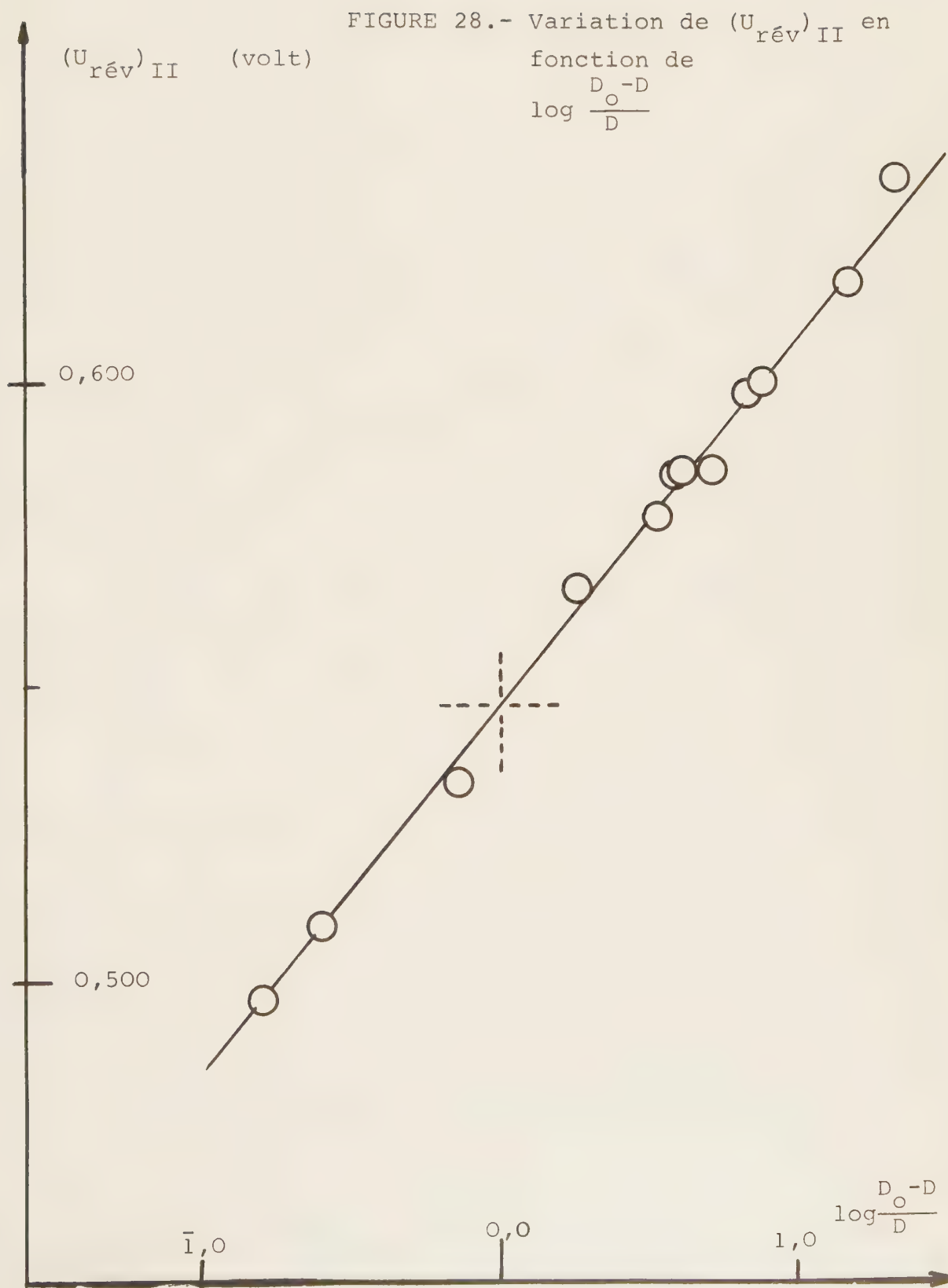
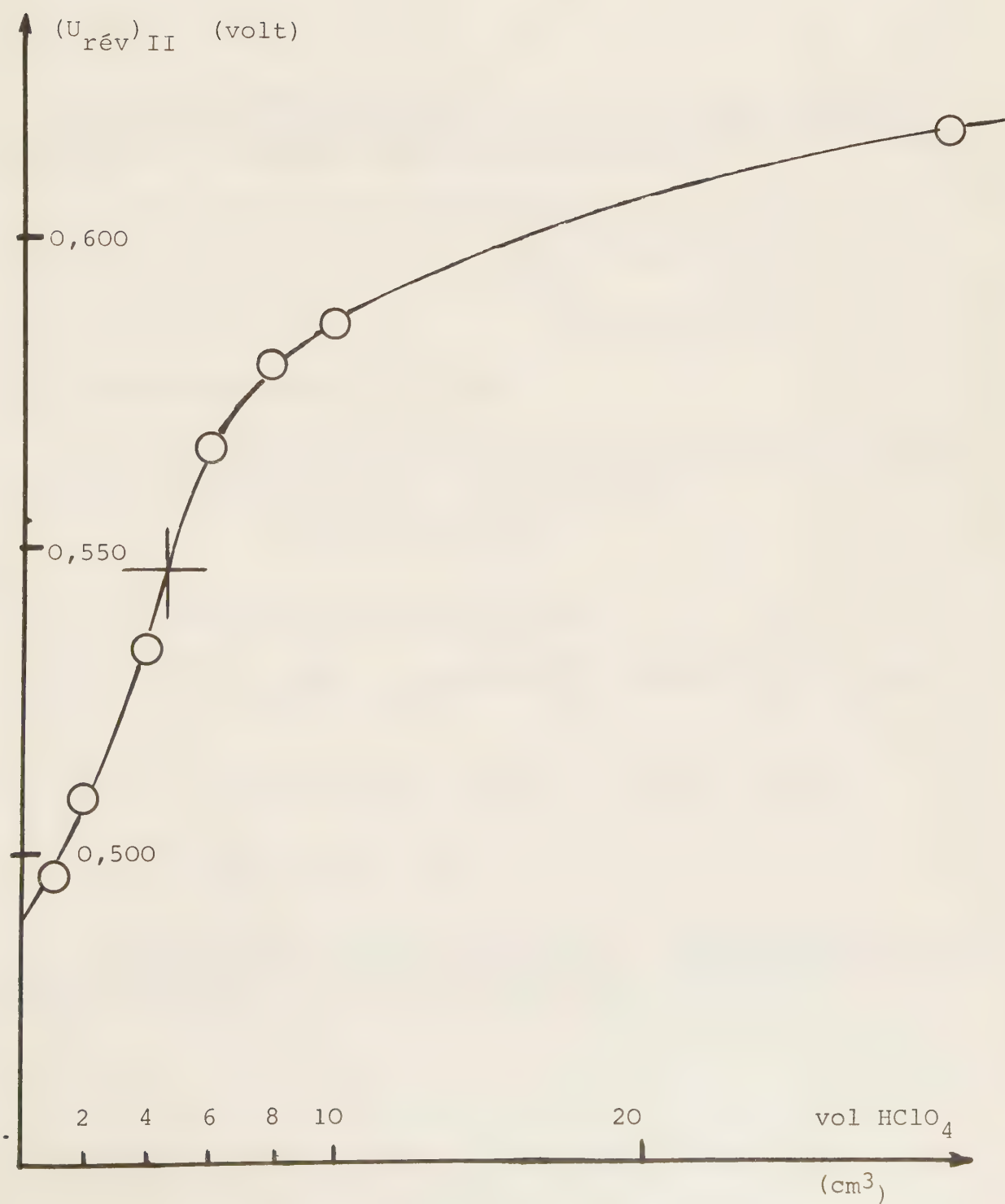


FIGURE 29.- Neutralisation de la
para-Nitro ANILINE.



Portons à présent cette valeur de Φ_d dans l'équation (109), il vient :

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}} = \varepsilon^{\theta} - 0,003_2 - 0,002_1 - 0,059_2 \cdot 4,21 + 0,059_2 \log 0,97$$

$$\varepsilon^{\theta} = 0,546 + 0,249 + 0,005 + 0,000$$

$$\varepsilon^{\theta} = 0,801 \text{ volt}$$

2) Une étude analogue concernant le comportement de l'ortho-nitro aniline conduit aux résultats suivants, représentés par la figure 30 et le Tableau XXXV.

Au point de double neutralisation :

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}} = 0,636$$

$$D_{\text{O}} - D = 0,43$$

$$c_A = 6 \cdot 10^{-4}$$

$$\sqrt{c_A} = 2,45 \cdot 10^{-2}$$

soit approximativement $\alpha = 0,87$

Il vient alors pour la tension de diffusion calculée à l'aide des équations (110), (112) et (113) :

$$\Phi_d = 0,003_7 \text{ volt}$$

L'équation (109) s'écrit alors :

$$(U_{\text{rév}})_{\text{II}} = \varepsilon^{\theta} + 0,003_7 - 0,059_2 A \sqrt{\alpha c_A} - 0,059_2 \text{ pK}_a + 0,059_2 \log \alpha$$

$$\varepsilon^{\theta} = 0,636_0 - 0,003_7 + 0,005_1 + 0,177_6 + 0,003_6$$

$$\varepsilon^{\theta} = 0,818_6 \text{ volt}$$

Nous voyons que cette valeur de ε^{θ} confirme correctement celle déterminée en milieu non tamponné (voir page 61).

FIGURE 30.- Variation de $(U_{\text{rév}})_{\text{II}}$ en
fonction de $\log \frac{D_o - D}{D}$

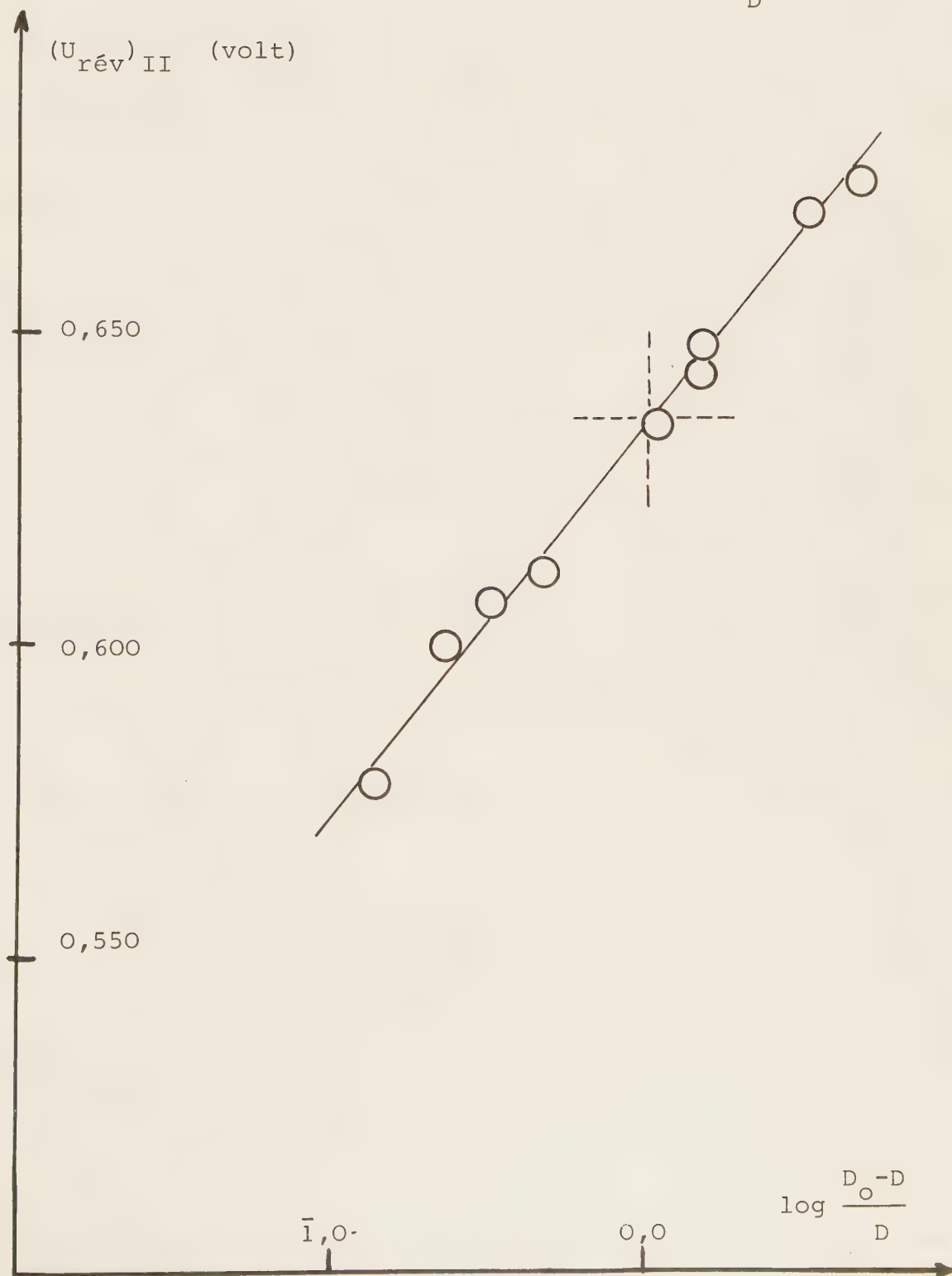


TABLEAU XXXV

x (**)	D (*)	$\frac{D_o - D}{D}$	$\log \frac{D_o - D}{D}$	(U _{rév}) II
0	0,86			
1	0,83	0,036 ₁	-1,442	0,523 ₅
5	0,755	0,139 ₁	-0,857	0,578
10	0,70	0,228 ₆	-0,641	0,600
20	0,58	0,482 ₇	-0,316	0,612
30	0,405	1,123 ₅	0,040	0,636
40	0,342	1,514 ₆	0,180	0,644
4)	0,343	1,507	0,178	0,649
20)	0,200	3,300	0,518	0,670
) (***)				
40)	0,145	4,931	0,693	0,675

(*) solution mère ONA : $1,6 \cdot 10^{-3} M$.

(**) solution de mesure :

pour 50 cm^3 de solution

5 cm^3 solution mère ONA

+ x $\text{cm}^3 \text{ HClO}_4 \cdot 10^{-3} M$.

(***) $\text{HClO}_4 \cdot 10^{-2} M$.

III - 4/ CONCLUSIONS

Pour conclure ce chapitre, nous rassemblons dans le Tableau XXXVI les valeurs des pK_a des anilines substituées dans l'eau, les mélanges eau-acétone et l'acétone.

- les valeurs correspondant au solvant eau sont celles du Tableau III,

- les valeurs correspondant aux mélanges eau-acétone sont les moyennes des valeurs rapportées dans les Tableaux XXI et XXIII,

- les valeurs correspondant au solvant acétone sont celles du Tableau XXV corrigées pour tenir compte de la dissociation incomplète des perchlorates d'anilinium. Pour faire cette correction il faut remplacer, dans l'équation (100) page 68, c_A par αc_A , ce qui entraîne pour l'équation (103) :

$$pK_a = \frac{0,818 - (U_{\text{rév}})_{II}}{0,059} + 0,009 \log \alpha - 6,98 \cdot 10^{-3} (\sqrt{\alpha} - 1) \quad (103)$$

Soit, avec $\alpha = 0,82$ (voir Tableau XXX) :

$$pK_a = \frac{0,818 - (U_{\text{rév}})_{II}}{0,059} - 0,13 \quad (103 \text{ bis})$$

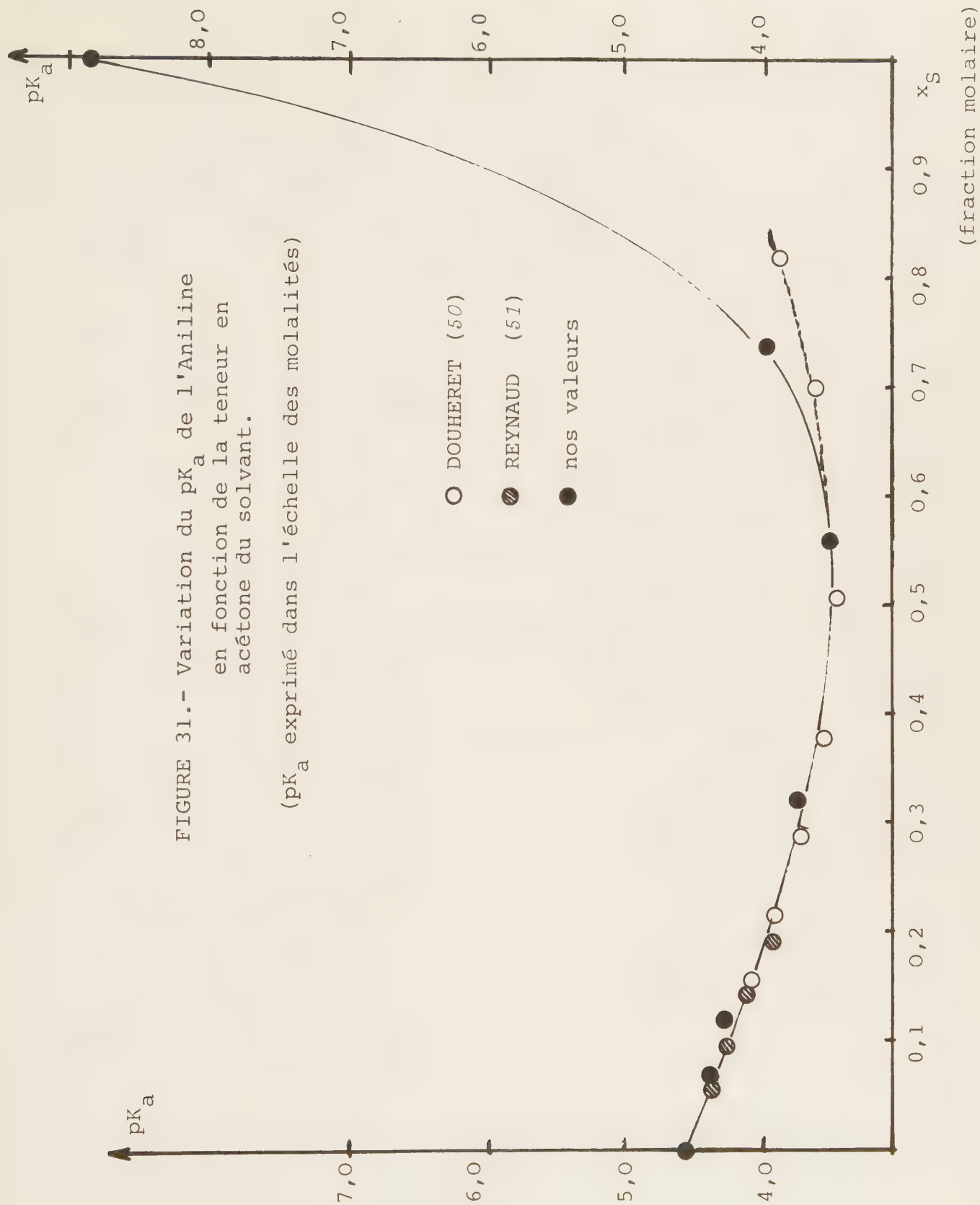
La figure 31 montre que nos valeurs sont en bon accord avec celles de la littérature, (très peu nombreuses), au moins aux faibles pourcentages de solvant organique.

TABLEAU XXXVI

pK_a des anilines substituées dans les mélanges
eau-acétone (écart inférieur à 0,03)

% Acétone Bases	0	15,6	20	30	60	80	90	100
A	4,57		4,43	4,365	3,835	3,625	4,11	8,99
NMA	4,68		4,59	4,32	3,645	3,455	3,95	7,62
NEA	5,12		4,97	4,79	4,09	3,78	4,19	8,01
NNdEA	6,57		6,205	5,965	4,96	4,63	4,95	8,97
OT	4,40	4,26		4,13	3,64	3,56		8,95
NEOT	4,96	4,79		4,475	3,76	3,43	3,835	7,67
NNdMot	5,85	5,67		5,37	4,635	4,27	4,45	8,92
NNdEOT	7,20	7,11		6,72	5,785	5,28	5,375	9,78
mT	4,66	4,56		4,425	3,965	3,80	4,04	9,14
NMmT	4,85	4,805		4,605	3,51	3,50	3,865	7,80
NEmT	5,25	5,245		4,885	4,205	3,92	4,22	8,14
NNdEmT	7,00	6,795		6,30	5,20	4,935	5,19	9,22
pT	5,02	4,88	4,83	4,74	4,26	4,04	4,21	9,48
NMpt	5,25	4,995		5,00	4,465	4,01	4,31	8,28
NEPT	5,57	5,49		5,35	5,03	4,34	4,585	8,63
NNdEPT	7,03	6,86		6,63	5,44	5,23	5,45	9,58

FIGURE 31.- Variation du pK_a de l'Aniline
en fonction de la teneur en
acétone du solvant.
(pK_a exprimé dans l'échelle des molalités)



CHAPITRE IV

ANALYSE des RESULTATS

ESSAI d'INTERPRÉTATION

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840.

IV - 1

Pour des raisons évidentes, la plupart des systèmes solvants binaires qui ont été étudiés contiennent de l'eau. La nature fortement structurée de l'eau et le fait que cette structure soit rapidement modifiée quand on ajoute un autre composant, rend l'étude des équilibres en solvants mixtes binaires, considérablement difficile. Malheureusement, une compréhension complète du comportement acide-base dans les solvants de ce type est loin d'être effective.

Finalement, la question peut être formulée de la façon suivante :

Quels sont les éléments structuraux des molécules et des ions, de l'acide, de la base conjuguée et du solvant qui déterminent la force de l'acide ?

Du point de vue conceptuel, on peut séparer les facteurs influençant la force de l'acide ou de la base, en deux catégories :

- Les facteurs internes sont ceux qui sont intrinsèques aux ions et aux molécules de l'acide et de la base. Leurs effets devraient persister si nous étions capables de transférer les molécules et les ions à l'état gazeux idéal, rendant ainsi négligeables les attractions intermoléculaires, puis de faire décroître la température jusqu'au zéro absolu, où les particules ne possèdent plus que l'énergie potentielle intra-moléculaire et l'énergie de vibration correspondant au point zéro. Les effets inductifs et de résonance sont des exemples courants des effets dûs à des facteurs internes.

Un certain nombre de relations, le plus souvent du type extra-thermodynamique, existent qui, comme la relation de Hammett, tentent avec plus ou moins de succès de rendre compte quantitativement des données expérimentales. Leur application à la famille des anilines substituées que nous avons étudiées n'apporte rien d'original (38) et nous n'en ferons pas davantage état ici.

- Les facteurs dûs à l'environnement sont ceux qui résultent de l'interaction des molécules et des ions de l'acide et de la base avec le milieu solvant. Nous mesurons en effet la force d'un acide ou d'une base par sa constante d'acidité ou par la variation de la fonction standard de Gibbs :

$$\Delta G^{\theta} = RT(\ln 10) \text{ pK}_a$$

L'état standard (état normal) associé à ΔG^{θ} est celui d'une solution hypothétique dans laquelle les solutés sont à la concentration unité, mais où les interactions solutés-solutés sont négligeables (voir page 7).

A cause de ce choix de l'état normal, la discussion des effets d'environnement concerne uniquement les interactions soluté-solvant. Les forces interioniques, en particulier, n'ont pas besoin d'être prises en considération.

En observant les figures 32, 33, 34 et 35, qui représentent la variation des pK_a déterminés, en fonction de la fraction molaire d'acétone, on remarque immédiatement que les effets d'environnement ne sont pas indépendants de la structure des bases étudiées puisque leur comportement n'est pas strictement parallèle quand on passe de l'eau à l'acétone.

La séparation en effets internes et effets d'environnement est donc bien purement conceptuelle. On remarque aussi que l'élément de structure prépondérant n'est pas le substituant sur le noyau aromatique.

Si l'on caractérise l'influence du solvant s par la quantité $w, s_\delta pK_a = p^s K_a - p^w K_a$, écart entre les pK_a mesurés dans le solvant (s) et dans l'eau (w), le Tableau XXXVII et les courbes de la figure 36 montrent que les bases étudiées se répartissent en trois groupes caractérisés par la nature du groupement fonctionnel, les amines primaires, les amines secondaires et les amines tertiaires.

Cette distinction ne doit pas nous surprendre si l'on envisage le rôle que peut jouer, dans le phénomène de solvation, la création de liaisons-hydrogène entre les atomes d'hydrogène portés par le groupement fonctionnel et un des centres nucléophiles du solvant, porté soit par la molécule d'eau soit par la molécule du solvant.

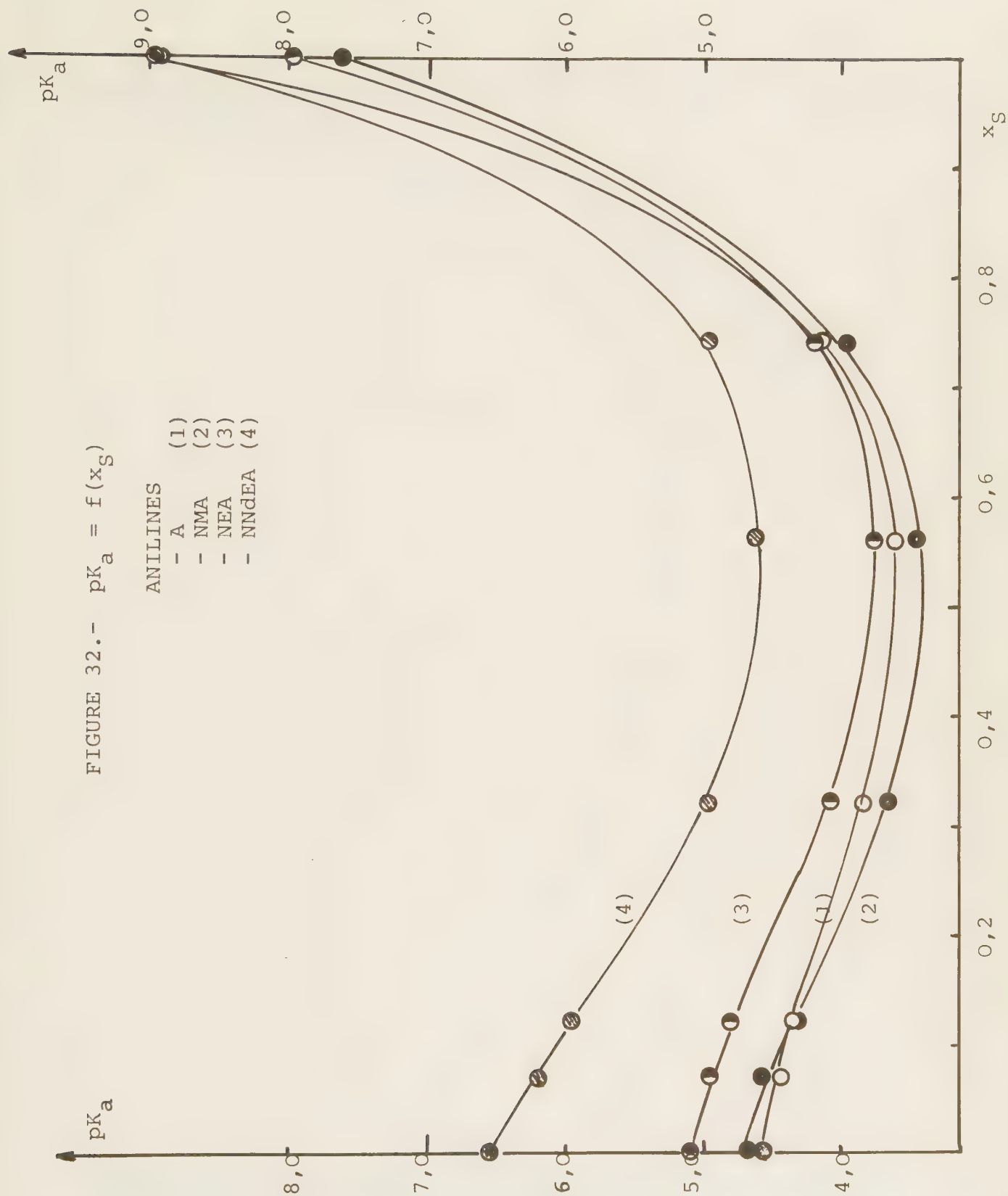
On voit donc l'importance que l'on doit attribuer au degré de substitution de l'atome d'azote porté par l'amine. Il apparaît alors tout naturellement la notion de nombre de solvation, notion à laquelle on ne saurait attacher plus d'importance qu'elle n'en a.

TABLEAU XXXVII - $w, s_\delta pK_a$ en fonction du pourcentage d'acétone

| bases % | 15,6 | 20 | 30 | 60 | 80 | 90 | 100 |
|--------------------|------------------|----------------|----------------|--|----------------|----------------|----------------|
| - NH ₂ | - 0,12
± 0,02 | -0,14 | -0,25
±0,05 | -0,74
±0,04 | -0,91
±0,07 | -0,63
±0,2 | +4,48
±0,07 |
| - NHR | - 0,1
± 0,1 | -0,12
±0,03 | -0,32
±0,07 | -1,00
±0,20 | -1,32
±0,08 | -0,82
±0,17 | +2,92
±0,08 |
| -N(R) ₂ | - 0,16
± 0,07 | -0,36 | -0,54
±0,09 | -1,5 ₃
±0,1 ₇ | -1,86
±0,14 | -1,65
±0,14 | +2,56
±0,20 |

FIGURE 32.- $pK_a = f(x_S)$

- ANILINES
- A (1)
 - NMA (2)
 - NEA (3)
 - NNdEA (4)



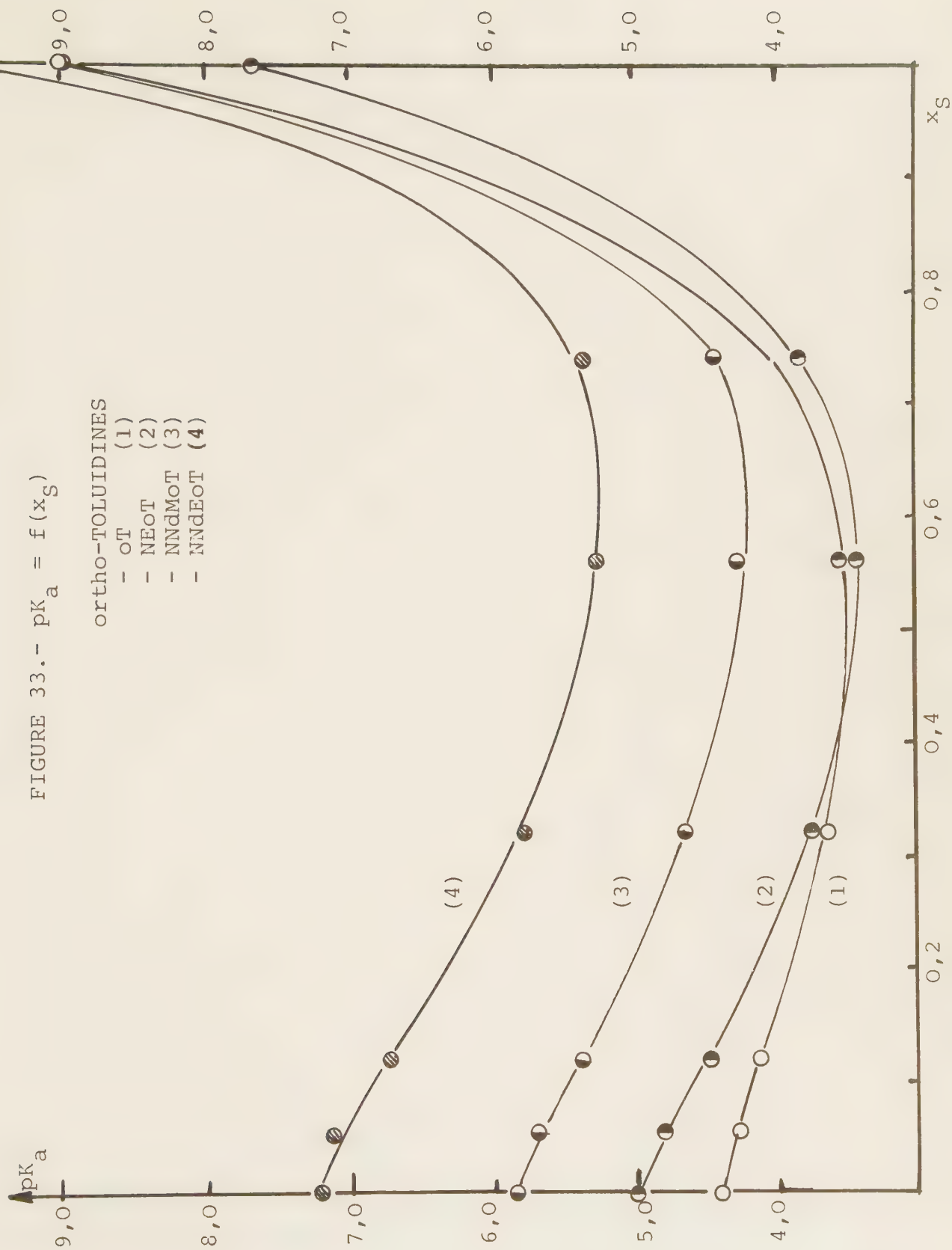


FIGURE 34.- $\text{pK}_a = f(x_S)$

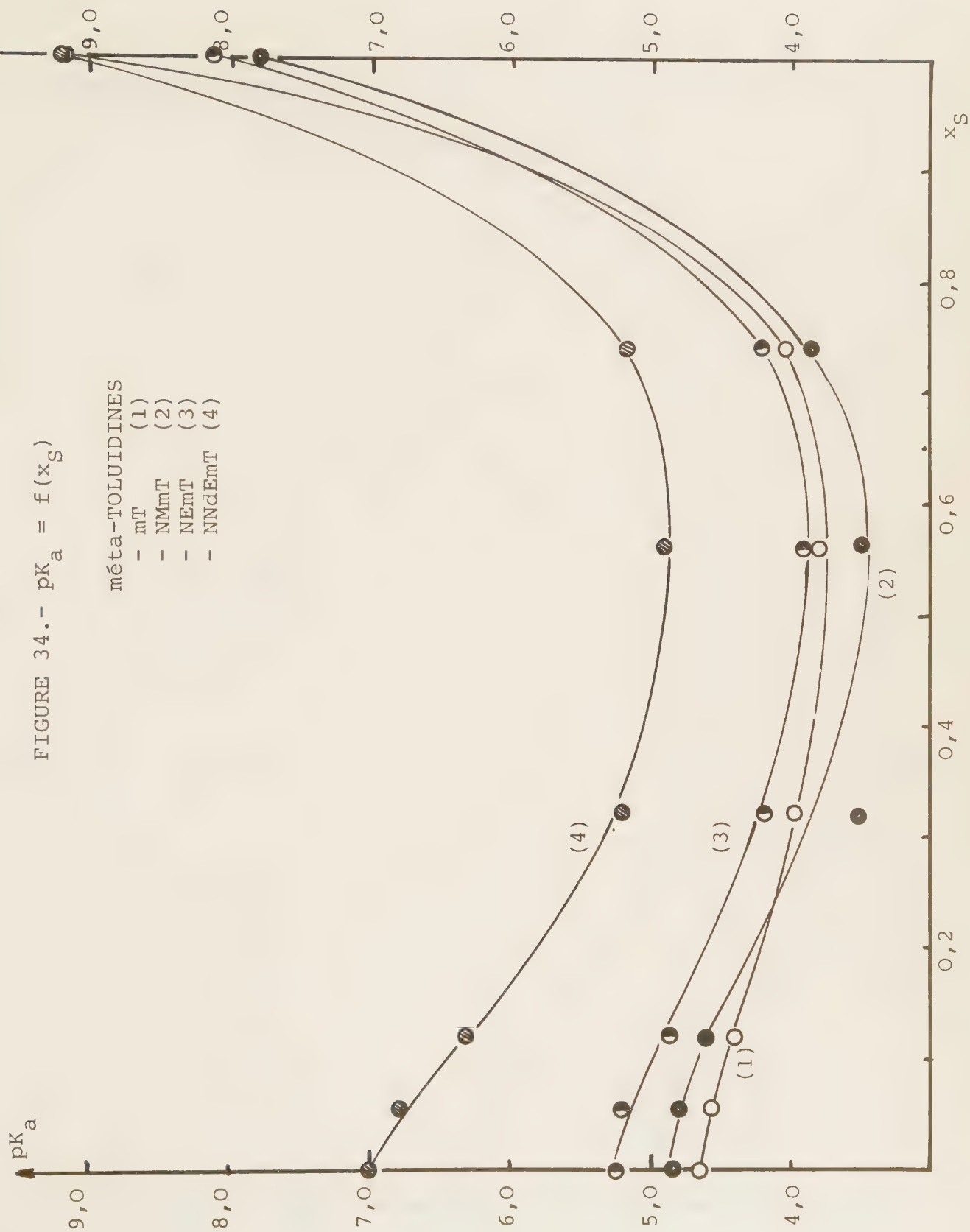
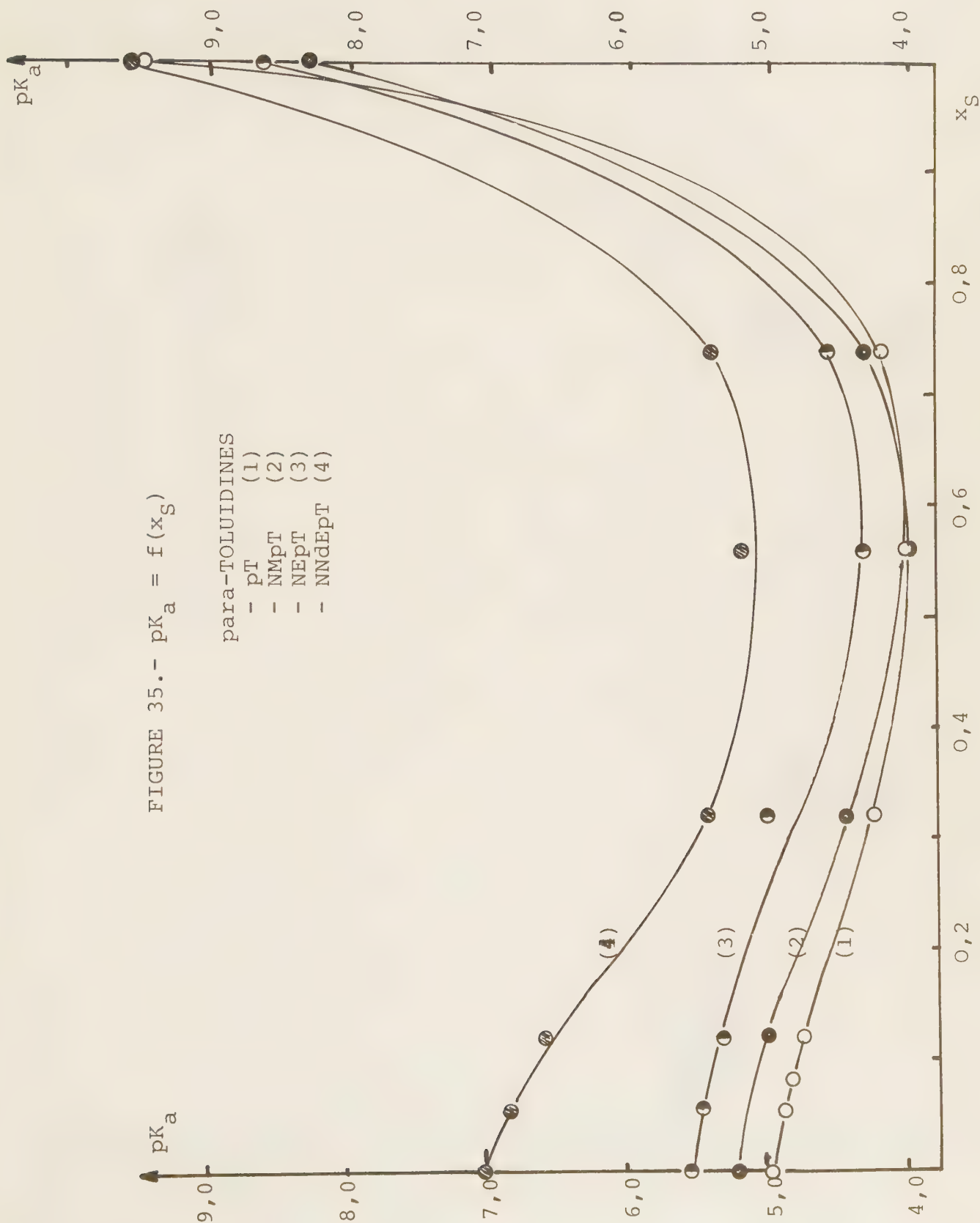
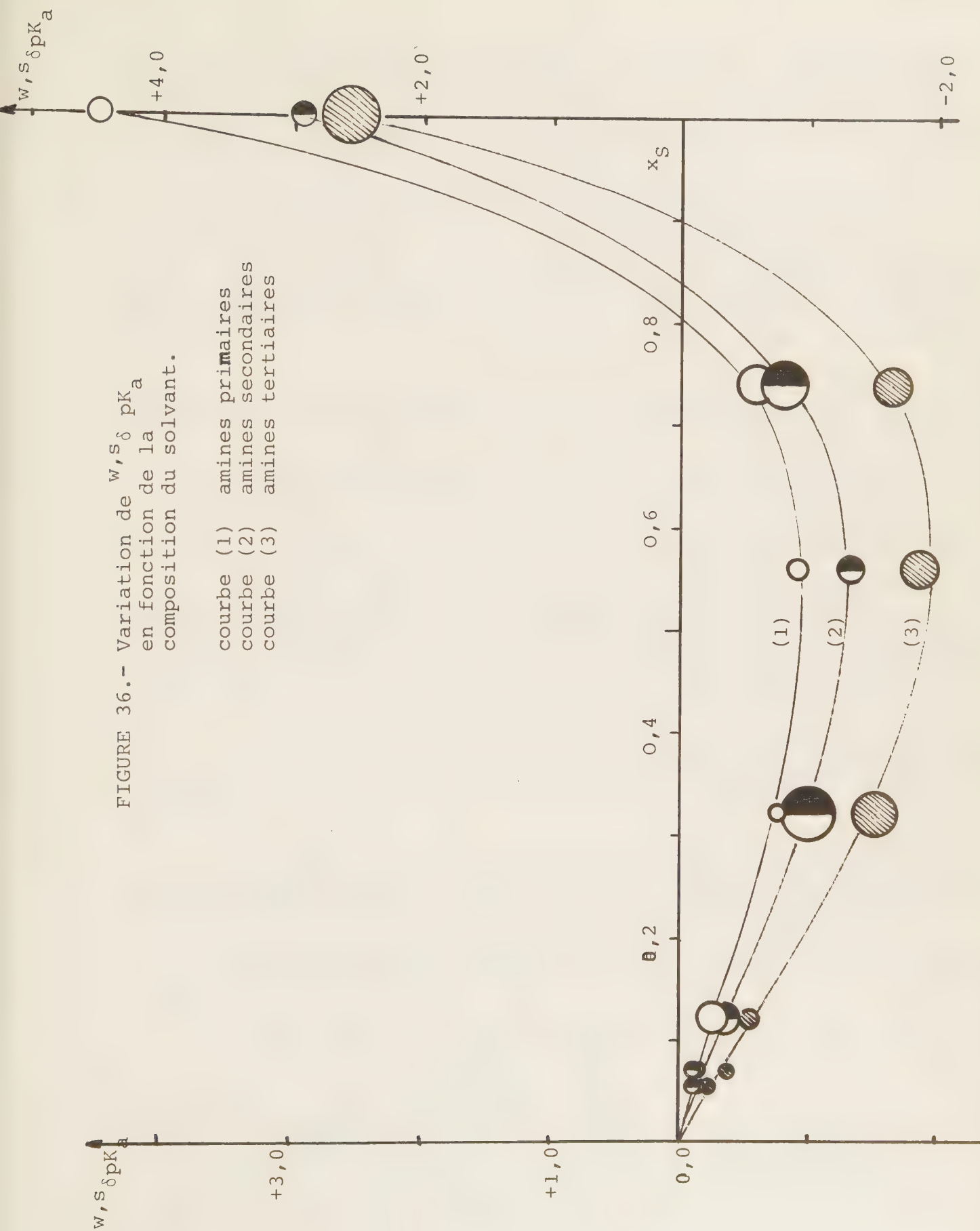


FIGURE 35.- $pK_a = f(x_S)$

para-TOLUIDINES

- p^T (1)
- NMp^T (2)
- NEp^T (3)
- NNdEp^T (4)





On sent bien en effet, mais confusément, que cette façon statique de représenter les choses ne peut être totalement satisfaisante du point de vue thermodynamique. En tout état de cause, le nombre de solvatation, à notre sens, doit être considéré comme une moyenne statistique, du nombre de molécules de solvant fixées au groupement fonctionnel de la base.

Un certain nombre d'auteurs ont essayé de donner un contenu quantitatif à la notion de nombre de solvatation. Nous citerons en particulier GLOVER (52) et GABORIAUD (53).

Il semble bien que le problème ne puisse être résolu qu'en faisant intervenir le solvant en tant qu'espèce réagissante dans l'équilibre de dissociation, et en attribuant à l'un des deux composants du milieu solvant binaire une importance prépondérante.

On a maintenant de bonnes raisons de penser que dans les milieux eau-alcool, au moins dans les mélanges riches en eau, seule l'eau participe à la solvatation des espèces en solution.

QUIST et MARSHALL (54), étudiant la dissociation des électrolytes dans les mélanges hydro-organiques, proposent que l'activité (ou la concentration) des molécules de solvant soit vraiment incluse, en unités de concentration molaire, comme une variable importante, dans une constante d'équilibre complète K_O .

On trouve alors que la constante isotherme K_O , pour un équilibre particulier, est indépendante des variations de constante diélectrique, si ces variations sont obtenues par variation de la densité de la solution par augmentation de pression ou en ajoutant un solvant inerte (c'est-à-dire qui ne "solvate" pas de façon significative les ions ou les molécules polaires de l'électrolyte) tel que le dioxane ajouté à l'eau.

Les auteurs affirment que ce principe général est vérifié de façon remarquable dans un grand domaine de conditions pour une variété de solvants hydro-organiques et de mélanges de solvants organiques.

L'accord entre la théorie et les résultats expérimentaux est meilleur que celui caractérisant les différentes théories existant pour relier la variation de la constante d'équilibre "incomplète" à la variation de constante diélectrique.

Si l'on transpose ce qui précède au cas qui nous préoccupe l'équilibre de dissociation doit être écrit :



$$\text{Avec : } K_O = \frac{a_{H^+(H_2O)_n} \cdot a_{B(H_2O)_m}}{a_{BH^+(H_2O)_j} \cdot (a_{H_2O})^k} = \frac{K_a}{(a_{H_2O})^k}$$

$$\log K_a = \log K_O + k \log a_{H_2O}$$

$$pK_a = pK_o - k \log a_{H_2O} \quad (118)$$

et une courbe de pK_a en fonction de $\log a_{H_2O}$ (pour l'échelle des molarités) devrait être une droite dont la pente permettrait de calculer k , qui en fait est la variation globale du nombre d'hydratation des espèces en solution concernées par l'équilibre de dissociation.

La figure 37 montre que l'on peut effectivement considérer qu'on obtient des droites, au moins jusqu'à un pourcentage d'acétone correspondant à une fonction molaire d'environ 0,5. On en déduit les nombres k suivants :

| Bases | k |
|-----------------|------------------|
| - NH_2 | $\approx - 1,7$ |
| - NHR | $\approx - 2,30$ |
| - $N(C_2H_5)_2$ | $\approx - 3,6$ |

La première remarque à faire, à la vue de ces chiffres, c'est que la variation globale du degré d'hydratation est négative, ce qui signifie que les molécules neutres d'anilines sont moins solvatées par l'eau que ne le sont les molécules chargées de leurs acides conjugués. Ce résultat est un résultat attendu, quand on connaît la faible solubilité des bases aromatiques dans l'eau et la solubilité relativement forte de leurs chlorhydrates.

On peut remarquer aussi, constatant que l'on a toujours m inférieur à $(j - n)$, que la dissociation de l'acide BH^+ ne s'accompagne pas uniquement de l'arrachement d'un proton avec sa coquille de solvation (exclusivement constituée par des molécules d'eau dans notre hypothèse), mais aussi d'une désolvatation complémentaire régénérant des molécules d'eau "libres".

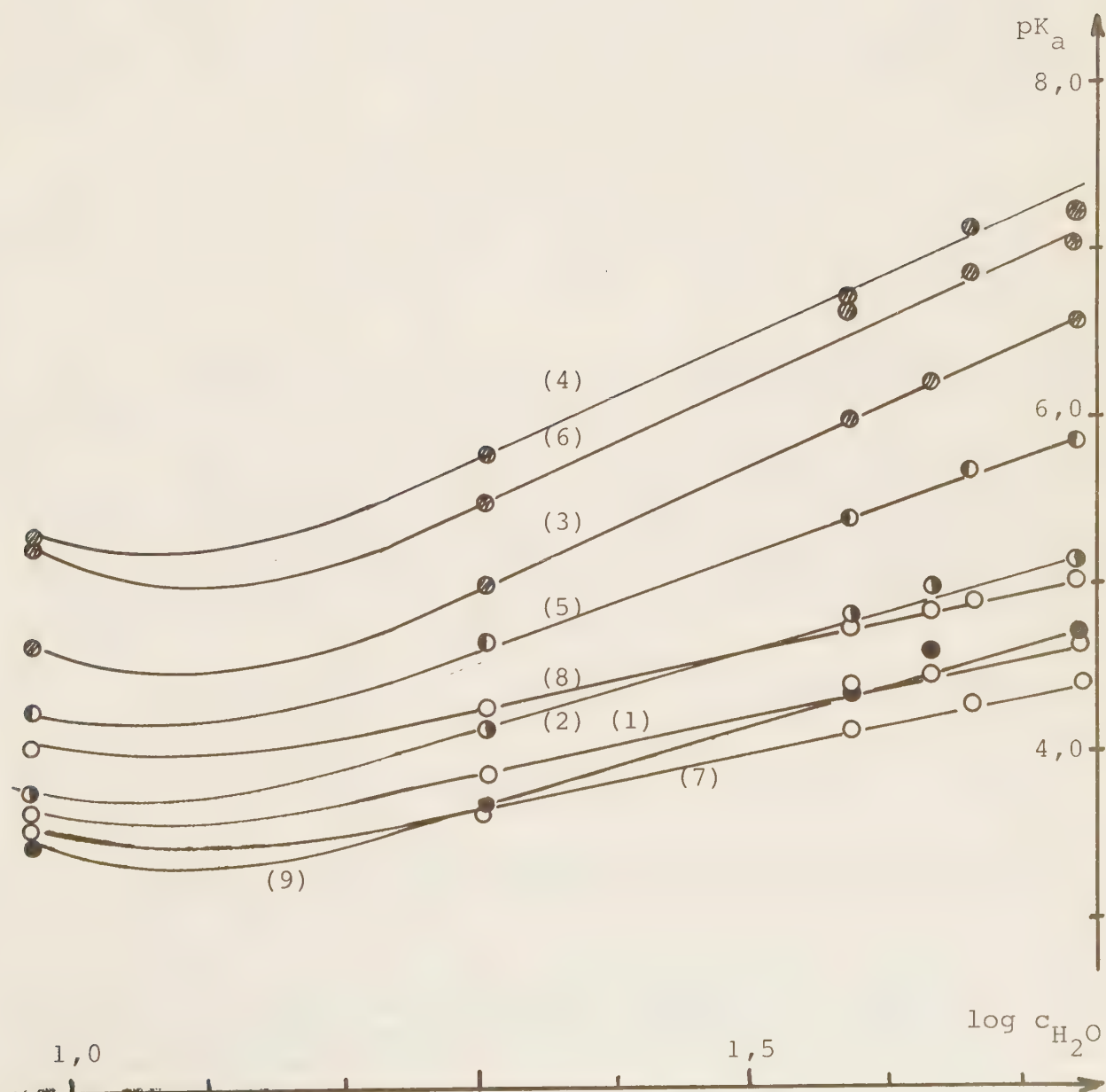
Il n'est pas déraisonnable de penser que la solvation de la molécule neutre de base par l'eau, a lieu grâce à un mécanisme de formation de liaison-hydrogène entre l'oxygène des molécules d'eau et les atomes d'hydrogène du groupement fonctionnel amine. Dans ces conditions, on doit pouvoir écrire, à une constante près :

$m = 2$, $m = 1$, $m = 0$ respectivement, pour les anilines primaires, secondaires et tertiaires. Il s'en suit que $j \approx n + 3,6$ est indépendant du nombre d'atomes d'hydrogène portés par le groupement fonctionnel.

Le mécanisme de la solvation de l'ion acide cationique par l'eau est donc tout à fait différent de celui qui met en oeuvre la molécule neutre. On voit bien en effet qu'il ne peut

FIGURE 37.- $pK_a = f(\log c_{H_2O})$

- (1) A
- (2) NEA
- (3) NNdEA
- (4) NNdEoT
- (5) NNdMoT
- (6) NNdEpT
- (7) oT
- (8) pT
- (9) NMA



s'agir que de la résultante des interactions ions-dipôles, et c'est alors la charge du cation qui est déterminante, celle-ci étant la même pour tous les acides conjugués des bases étudiées ici.

Nous avons déjà dit plus haut que cette façon de voir les choses ne pouvait pas être entièrement satisfaisante. En effet, le domaine de linéarité n'est pas très étendu (voir figure 37). QUIST et MARSHALL (54) l'ont eux-mêmes remarqué, dans le cas de l'acide acétique, dans les mélanges eau-méthanol, de même qu'ils remarquent que les pentes des droites

$$\log K_a = f(\log c_{H_2O})$$

sont généralement plus faibles pour les mélanges eau-acétone et eau-méthanol que celles obtenues pour les mélanges eau-dioxane. Cela signifie qu'on doit bien envisager une solvation pas tout à fait négligeable par l'acétone ou le méthanol, d'autant que ces deux molécules sont plus polaires que le dioxane. GABORIAUD (53) en a conscience lorsqu'il écrit l'équilibre de dissociation :



pour lequel la loi d'action de masse impose :

$$pK_a + \log a_{H_2O} + n \log a_S = Cte \quad (119)$$

L'auteur confond alors activité et fraction molaire, et obtient effectivement une assez bonne vérification de la formule précédente pour un certain nombre de solutés.

Nous ne sommes pas tout à fait d'accord avec cette interprétation car confondre activité et fraction molaire rend non homogène la relation ci-dessus. En effet, le pK_a dépend de l'échelle de concentration dans le cas présent. Il s'en suit qu'il nous faut exprimer les activités de l'eau et de S en molarités puisque les valeurs de pK_a mesurés sont données dans l'échelle molaire des concentrations.

Si l'on veut faire apparaître les fractions molaires, la relation précédente devient :

$$pK_a + \log x_{H_2O} + \log (c_{H_2O} + c_S) + n \log c_S = Cte \quad (120)$$

Pour que la courbe représentative des variations de $(pK_a + \log x_{H_2O})$ en fonction de $\log c_S$ soit une droite, il faudrait que $\log (c_{H_2O} + c_S)$ soit une constante, et il est facile de montrer que ceci implique que l'inverse de la densité du mélange solvant soit une fonction linéaire du pourcentage en poids d'un des composants.

Ceci est approximativement vérifié pour les mélanges hydro-organiques dans le domaine des mélanges riches en eau, l'étendue de ce domaine est d'autant plus grande que les densités des deux composants sont plus voisines.

Les valeurs de la fonction $pK_a + \log c_{H_2O}$ sont rassemblées dans le Tableau XXXVIII. La figure 38 représente un certain nombre de courbes $(pK_a + \log c_{H_2O}) = f \log c_S$.

On ne peut pas dire que la vérification soit excellente, cependant il faut remarquer que le domaine de linéarité est déplacé vers les solvants plus riches en composant organique. Ces courbes conduisent à attribuer à n les valeurs suivantes :

| Bases | n |
|----------|-----|
| - NH_2 | 3,2 |
| - NR_2 | 4,9 |

Cette notion de nombres de solvatation, bien que plus complète que la précédente, ne donne pas à chacun des deux constituants du solvant-binaire un rôle quantitativement identique. En effet, selon QUIST et MARSHALL (54), le composant organique est tout à fait inerte vis-à-vis de toutes les espèces en solution. C'est aussi le cas dans l'approche de GLOVER (52).

D'après GABORIAUD (53), le composé organique n'est pas inerte vis-à-vis de la base et de son acide conjugué mais il l'est vis-à-vis du proton.

SHEDLOVSKY (55) traite le problème dans son ensemble pour les acides non chargés. Nous avons pensé le traiter d'une façon analogue pour les acides cationiques.

On peut envisager qu'il y ait en solution d'un acide BH^+ dans un solvant hydro-organique, compétition entre les six équilibres suivants :

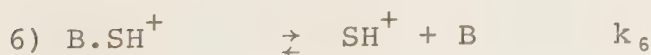
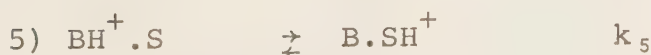
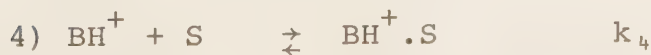
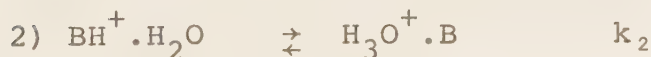
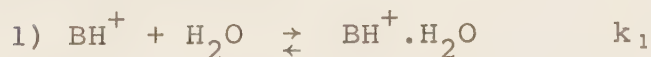
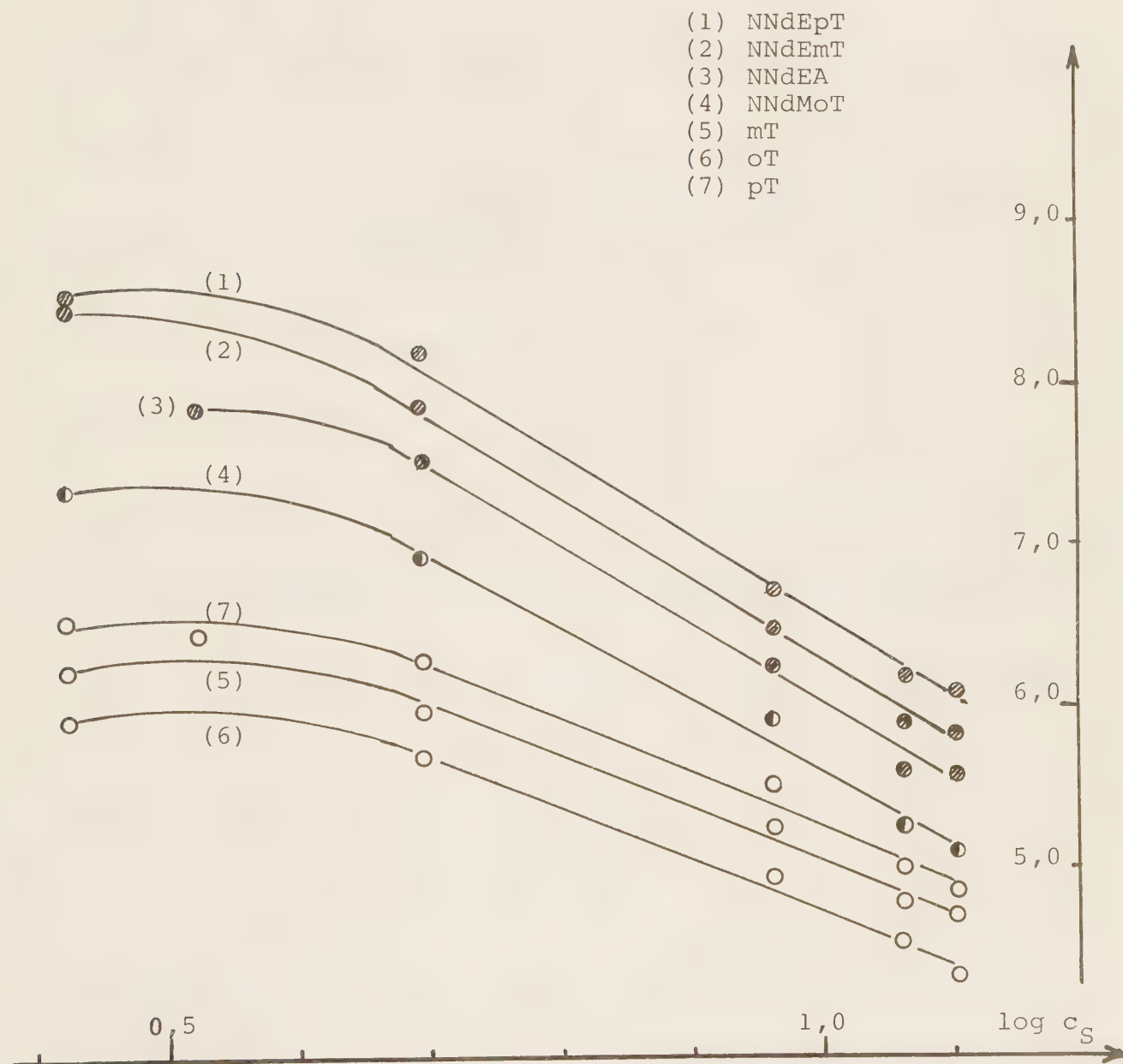


TABLEAU XXXVIII

$pK_a + \log c_{H_2O}$

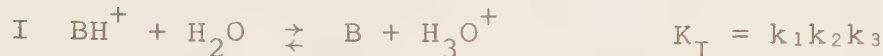
| Bases | % Acét. | 0 % | 15,6 | 20 | 30 | 60 | 80 | 90 |
|--------|---------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A | | 6,31 | | 6,06 | 5,935 | 5,135 | 4,595 | 4,77 |
| NMA | | 6,42 | | 6,22 | 5,89 | 4,945 | 4,425 | 4,61 |
| NEA | | 6,86 | | 6,60 | 6,36 | 5,39 | 4,75 | 4,85 |
| NNdEA | | 8,31 | | 7,835 | 7,535 | 6,26 | 5,60 | 5,61 |
| oT | | 6,14 | 5,92 | | 5,70 | 4,94 | 4,53 | 4,335 |
| NEoT | | 6,70 | 6,45 | | 6,045 | 5,06 | 4,40 | 4,495 |
| NNdMoT | | 7,59 | 7,33 | | 6,94 | 5,935 | 5,24 | 5,11 |
| NNdEoT | | 8,94 | 8,77 | | 8,29 | 7,08 | 6,25 | 6,035 |
| mT | | 6,40 | 6,22 | | 5,995 | 5,265 | 4,77 | 4,70 |
| nMmT | | 6,59 | 6,465 | | 6,175 | 4,81 | 4,47 | 4,52 |
| NEmT | | 6,99 | 6,905 | | 6,455 | 5,505 | 4,89 | 4,88 |
| NNdEmT | | 8,74 | 8,455 | | 7,87 | 6,50 | 5,905 | 5,85 |
| pT | | 6,76 | 6,54 | 6,465 | 6,31 | 5,56 | 5,01 | 4,87 |
| NMpT | | 6,99 | 6,655 | | 6,57 | 5,765 | 4,98 | 4,97 |
| NEpT | | 7,31 | 7,15 | | 6,92 | 6,04 | 5,31 | 5,24 |
| NNdEpT | | 8,77 | 8,52 | | 8,20 | 6,74 | 6,20 | 6,11 |

FIGURE 38.- $\text{pK}_a + \log x_{\text{H}_2\text{O}} + \log(c_{\text{H}_2\text{O}} + c_s) = f(\log c_s)$

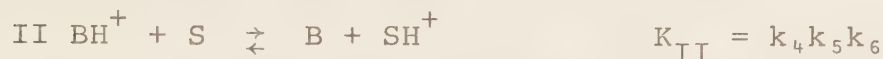


Les équilibres 1) et 4) correspondent à la solvatation.
 Les équilibres 2) et 5) représentent le transfert du proton.
 Les équilibres 3) et 6) sont les équilibres de dissociation.

Les équilibres 1), 2) et 3) sont équivalents, globalement, à la réaction I.



de la même façon, la réaction II est la somme des équilibres 4), 5) et 6).



La résultante de tous ces équilibres peut être caractérisée par une constante K :

$$K = \frac{(a_{\text{B}})^2 a_{\text{SH}^+} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{S}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (a_{\text{BH}^+})^2} = K_{\text{I}} \cdot K_{\text{II}} \quad (121)$$

On mesure en fait :

$$K_{\text{a}} = \frac{a_{\text{B}} (a_{\text{H}_3\text{O}^+} + a_{\text{SH}^+})}{a_{\text{BH}^+}} = K_{\text{I}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{II}} \cdot a_{\text{S}} \quad (122)$$

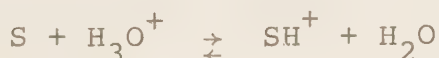
Soit, en confondant pour les espèces neutres activités et molarités et en faisant ressortir la fraction molaire de l'eau :

$$\frac{K_{\text{a}}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^+ c_{\text{S}}} = K_{\text{I}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{II}} \cdot (1 - x_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (123)$$

Evaluons $\frac{K_{\text{I}}}{K_{\text{II}}}$, il vient :

$$\frac{K_{\text{I}}}{K_{\text{II}}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{S}}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{SH}^+}}$$

qui est la constante de l'équilibre de transfert protonique.



qui est donc une mesure de la basicité relative de l'eau et de l'acétone.

IZMAILOV et IZMAILOVA (56) l'ont mesurée et donnent la valeur 11,7 soit : $K_{\text{I}} = 11,7 \cdot K_{\text{II}}$ (124)

L'équation (123) devient donc :

$$K_{\text{a}} = \frac{K_{\text{I}}}{11,7} (11,7 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} + c_{\text{S}}) \quad (125)$$

ou bien :

$$\frac{K_a}{c_{H_2O} + c_S} = \frac{K_I}{11,7} (10,7 \cdot x_{H_2O} + 1) \quad (126)$$

et finalement :

$$pK_I = pK_a - 1,07 + \log(11,7 \cdot c_{H_2O} + c_S) \quad (127)$$

on a de façon analogue :

$$pK_{II} = pK_a + \log(11,7 \cdot c_{H_2O} + c_S) \quad (128)$$

Ces expressions montrent qu'on ne peut s'attendre à obtenir des droites rigoureuses quand on trace les courbes représentatives des variations de pK_a en fonction de $\log c_{H_2O}$

(voir figure 37), que dans la mesure où les deux conditions suivantes sont satisfaisantes :

$$1^\circ) \quad c_S \ll 11,7 \cdot c_{H_2O}$$

$$2^\circ) \quad pK_I = \text{Cte}$$

La première condition s'applique exclusivement aux solvants riches en eau. La deuxième condition ne nous paraît pas devoir être satisfaisante, elle implique en effet que la variation d'enthalpie libre normale accompagnant la réaction I soit indépendante du milieu, ce qui est improbable.

Appliquant les relations (127) et (128), nous avons calculé pK_I et pK_{II} puis nous en avons déduit $pK = pK_I + pK_{II}$. Les résultats sont groupés dans les Tableaux XXXIX et XXXX.

La figure 39, qui concerne l'aniline, représente les variations des fonctions $(pK_I - \log c_{H_2O})$ d'une part et $(pK_{II} - \log c_S)$ d'autre part, en fonction de la fraction molaire d'acétone.

Nous avons aussi porté sur la même figure la courbe représentative des variations du pK_a expérimental, en fonction de la fraction molaire de composant organique du solvant.

La comparaison de ces trois courbes est intéressante. En effet, elles représentent respectivement l'évolution en fonction de la teneur en acétone, de la constante de dissociation selon qu'elle est exprimée par :

$$K_a = \frac{a_B \cdot a_{H_3O}}{a_{BH^+}} \quad \text{ou bien par :} \quad K_a = \frac{a_B \cdot a_{SH^+}}{a_{BH^+}}$$

TABLEAU XXXIX

pK_I

| | 0 | 15,6 | 20 | 30 | 60 | 80 | 90 | 100 |
|--------|------|-------|------|------|------|------|-------|------|
| A | 6,32 | | 6,06 | 5,93 | 5,15 | 4,64 | 4,850 | 9,05 |
| NMA | 6,42 | | 6,22 | 5,89 | 4,96 | 4,47 | 4,69 | 7,68 |
| NEA | 6,86 | | 6,60 | 6,36 | 5,40 | 4,79 | 4,93 | 8,07 |
| NNdEA | 8,31 | | 7,84 | 7,53 | 6,27 | 5,64 | 5,69 | 9,03 |
| OT | 6,14 | 5,915 | | 5,70 | 4,95 | 4,57 | | 9,01 |
| NEoT | 6,70 | 6,445 | | 6,04 | 5,07 | 4,44 | 4,58 | 7,73 |
| NNdMoT | 7,59 | 7,325 | | 6,94 | 5,95 | 5,28 | 5,19 | 8,98 |
| NNdEoT | 8,94 | 8,765 | | 8,29 | 7,10 | 6,29 | 6,12 | 9,84 |
| mT | 6,40 | 6,215 | | 5,99 | 5,28 | 4,81 | 4,78 | 9,20 |
| NMmT | 6,59 | 6,46 | | 6,17 | 4,82 | 4,51 | 4,61 | 7,86 |
| NEmT | 6,99 | 6,90 | | 6,45 | 5,52 | 4,93 | 4,96 | 8,20 |
| NNdEmT | 8,74 | 8,45 | | 7,87 | 6,51 | 5,95 | 5,93 | 9,28 |
| pT | 6,76 | 6,535 | 6,46 | 6,31 | 5,57 | 5,05 | 4,95 | 9,54 |
| NMpT | 6,99 | 6,650 | | 6,57 | 5,78 | 5,02 | 5,05 | 8,34 |
| NEpT | 7,31 | 7,145 | | 6,92 | 6,34 | 5,35 | 5,33 | 8,69 |
| NNdEpT | 8,77 | 8,515 | | 8,20 | 6,75 | 6,24 | 6,19 | 9,64 |

TABLEAU XXXX

pK_{II}

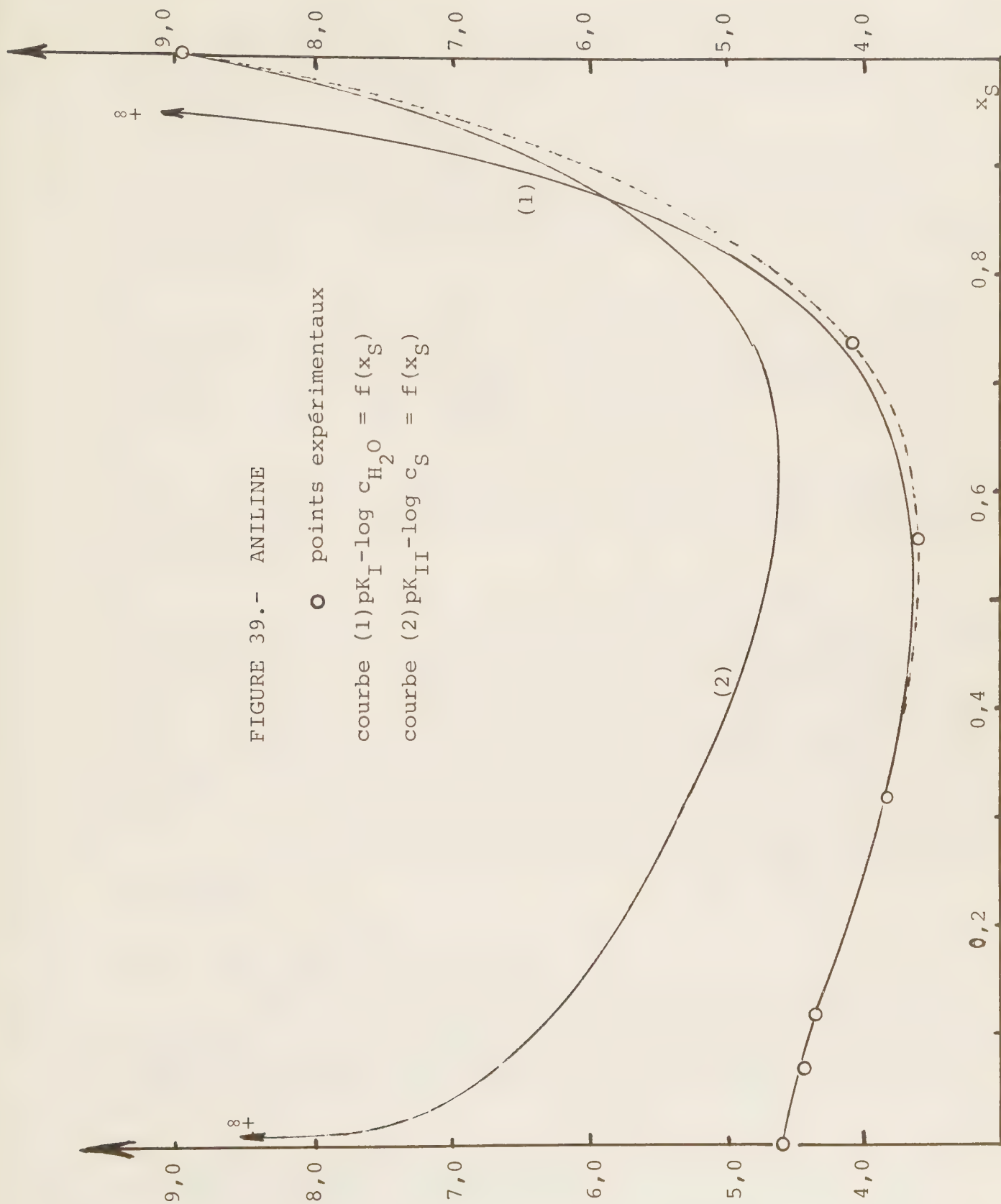
| | 0 | 15,6 | 20 | 30 | 60 | 80 | 90 | 100 |
|--------|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|
| A | 7,39 | | 7,13 | 7,00 | 6,22 | 5,71 | 5,92 | 10,12 |
| NMA | 7,49 | | 7,29 | 6,96 | 6,03 | 5,54 | 5,76 | 8,75 |
| NEA | 7,93 | | 7,67 | 7,43 | 6,47 | 5,86 | 6,00 | 9,14 |
| NNdEA | 9,38 | | 8,91 | 8,60 | 7,34 | 6,71 | 6,76 | 10,10 |
| oT | 7,21 | 6,985 | | 6,77 | 6,02 | 5,64 | | 10,08 |
| NEoT | 7,77 | 7,515 | | 7,11 | 6,14 | 5,51 | 5,65 | 8,80 |
| NNdMoT | 8,66 | 8,395 | | 8,01 | 7,02 | 6,35 | 6,26 | 10,05 |
| NNdEoT | 10,01 | 9,835 | | 9,36 | 8,17 | 7,36 | 7,19 | 10,91 |
| mT | 7,47 | 7,285 | | 7,06 | 6,35 | 5,88 | 5,85 | 10,27 |
| NMmT | 7,66 | 7,53 | | 7,24 | 5,89 | 5,58 | 5,68 | 8,93 |
| NEmT | 8,06 | 7,97 | | 7,52 | 6,59 | 6,00 | 6,03 | 9,27 |
| NNdEmT | 9,81 | 9,52 | | 8,94 | 7,58 | 7,02 | 7,00 | 10,35 |
| pT | 7,83 | 7,605 | 7,53 | 7,38 | 6,64 | 6,12 | 6,02 | 10,61 |
| NMpT | 8,06 | 7,72 | | 7,64 | 6,85 | 6,09 | 6,12 | 9,41 |
| NEpT | 8,38 | 8,215 | | 7,99 | 7,41 | 6,42 | 6,40 | 9,76 |
| NNdEpT | 9,84 | 9,585 | | 9,27 | 7,82 | 7,31 | 7,26 | 10,71 |

FIGURE 39.- ANILINE

○ points expérimentaux

courbe (1) $\text{pK}_I - \log c_{\text{H}_2\text{O}} = f(x_S)$

courbe (2) $\text{pK}_{II} - \log c_S = f(x_S)$



La figure 39 montre que jusqu'à des proportions de solvant organique, telles que sa fonction molaire soit voisine de 0,5, soit un pourcentage en poids approximativement égal à 76 %, on peut considérer que le proton se trouve exclusivement sous forme solvatée par les molécules d'eau.

Ce n'est qu'au très proche voisinage du solvant anhydre que le proton est solvaté de façon prépondérante par les molécules d'acétone. Nous mettons donc en évidence une zone étendue, vers les solvants riches en acétone, où le proton est solvaté grâce à un mécanisme où interviennent à la fois l'eau et l'acétone.

On a très souvent mis en évidence un minimum, dans la courbe représentative des variations du pK_a des acides cationiques BH^+ , dans les mélanges hydro-organiques, principalement dans les mélanges eau-alcool (de LIGNY (57), GUTBEZAHLE et GRUNWALD (58), MERLE, DOUHERET et DONDON (59), PAABO, BATES et ROBINSON (60), SAGER ROBINSON et BATES (61)).

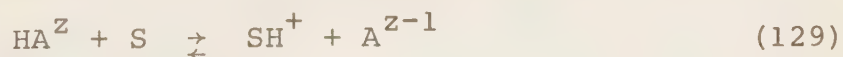
Une récente détermination des pK des ions nitro-anilinium (62) met en évidence que le minimum caractéristique de cet ion dans les mélanges eau-méthanol est absent dans les mélanges propylénéglycol-méthanol. On peut donc attribuer à l'eau la présence du minimum.

BRAUDE et STERN (63) ont donné une explication de ce comportement particulier. La structure de l'eau serait progressivement détruite par addition d'un composé organique à un milieu riche en eau. Il en résulte que l'affinité du milieu pour le proton augmente. Ainsi, la basicité totale du milieu croît dans toute la région où les protons sont effectivement solvatés par l'eau. Quand la proportion de solvant organique devient suffisamment grande, les ions hydronium (H_3O^+) sont solvatés par les molécules organiques polaires et sont finalement remplacés par des protons solvatés exclusivement par le constituant organique.

La figure 40 montre qu'on observe un comportement tout à fait similaire, que la base soit primaire, secondaire ou tertiaire.

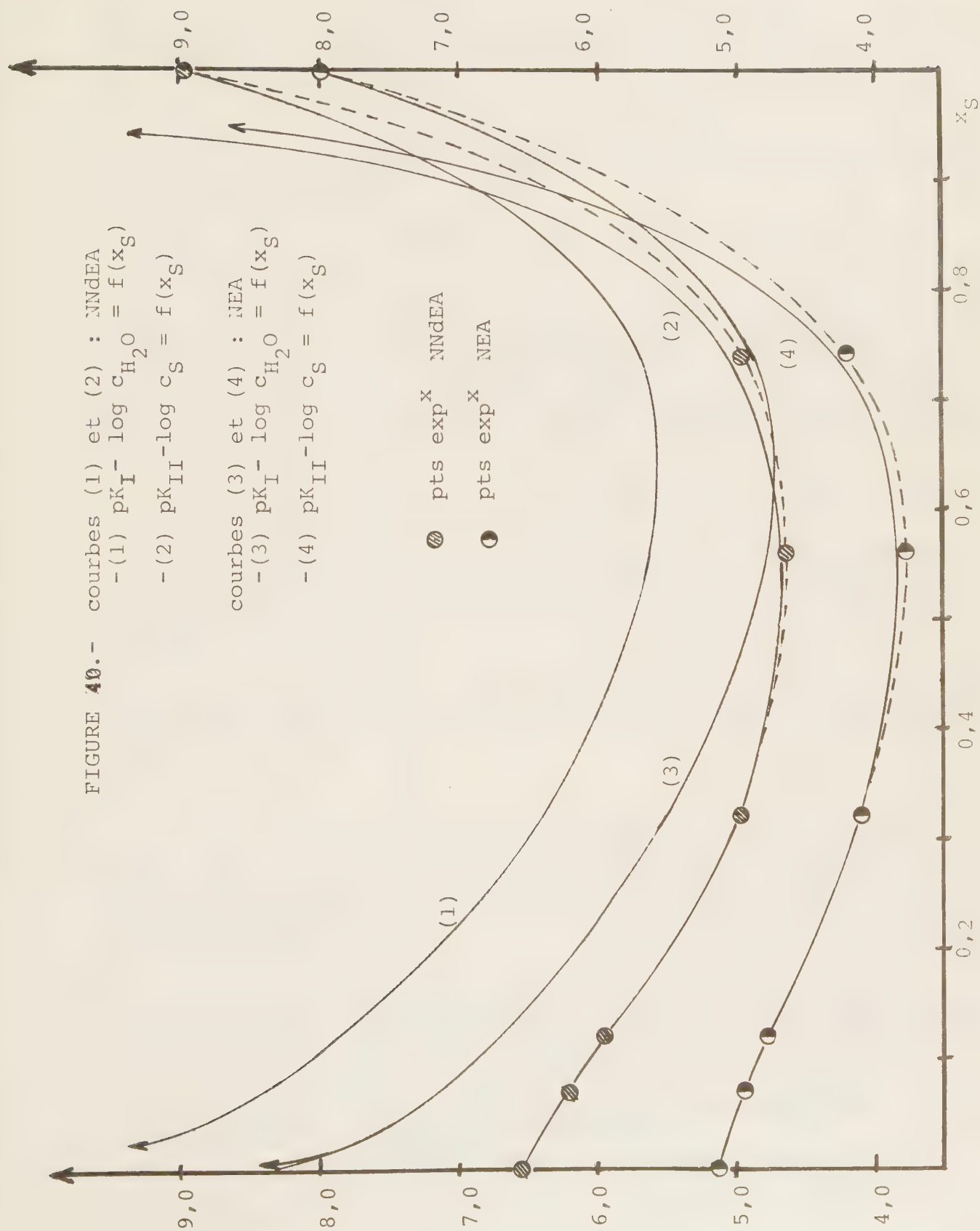
IV - 2/ GRANDEUR de TRANSFERT

BATES (64) a récemment publié une mise au point assez complète sur l'état actuel de nos connaissances au sujet des propriétés des acides et des bases en solvant mixte. Le processus général de dissociation d'un acide faible dans un solvant S, susceptible de "fixer" le proton, peut s'écrire :



où Z est la charge portée par HA.

FIGURE 40.- courbes (1) et (2) : NNdEA
 - (1) $\text{pK}_I - \log c_{\text{H}_2\text{O}} = f(x_S)$
 - (2) $\text{pK}_{II} - \log c_S = f(x_S)$
 courbes (3) et (4) : NEA
 - (3) $\text{pK}_I - \log c_{\text{H}_2\text{O}} = f(x_S)$
 - (4) $\text{pK}_{II} - \log c_S = f(x_S)$



L'effet du solvant sur le pK, mesuré par $p^S_K - p^W_K = {}^{W,S}\delta pK$, représente la variation d'énergie libre accompagnant le processus de transfert suivant :



où chaque réactif et chaque produit sont dans leur état normal dans l'eau (w) ou dans le solvant (S). L'effet de solvant peut donc être exprimé par :

$${}^{W,S}\delta pK = \frac{1}{RT \ln 10} \{ \Delta G_t^\theta(SH^+) + \Delta G_t^\theta(A^{Z-1}) - \Delta G_t^\theta(HA^Z) \} \quad (131)$$

Tant que la composition du solvant reste fixée, il est commode de choisir l'état de référence et l'état normal (voir page 7) dans le solvant de même composition. Mais quand on souhaite comparer les activités ou les coefficients d'activité dans différents solvants, ou dans des mélanges de solvants ayant des compositions différentes, il est indispensable de se référer à un état unique.

Le meilleur choix, au moins pour les solvants mixtes hydro-organiques, est l'état normal aqueux habituel.

Il existe un rapport indépendant de la concentration entre le coefficient d'activité, référé au solvant s, soit $\frac{s}{s_Y}$ et le coefficient d'activité dans le même solvant, mais référé à l'eau, soit $\frac{s}{w_Y}$.

Cette quantité, caractéristique des deux états de références, est appelée "effet de milieu" par BATES (65) et par KING (66) :

$$m_Y = \frac{\frac{s}{w_Y}}{\frac{s}{s_Y}}$$

Il avait été introduit par OWEN (67) en 1932 sous le nom d' "effet de milieu primaire". GRUNWALD et ses Collaborateurs (68) l'appellent "coefficient d'activité dégénéré". Cette dénomination nous paraît mauvaise, en effet il ne s'agit pas d'un coefficient d'activité, son indépendance d'avec la concentration en témoigne.

En 1938, KOLTHOFF, LINGANE et LARSEN l'ont appelé "coefficient de distribution", ce qui dans une certaine mesure fait ressortir le fait qu'il s'agit bien d'une caractéristique du partage entre l'eau et le solvant s.

Elle est reliée à la variation d'enthalpie libre normale, accompagnant le processus de transfert :

substance i (état standard eau) $\rightleftharpoons$ substance i (état standard solvant s)

par la formule :

$$\Delta G_t^\theta = RT \ln {}_m\gamma_i \quad (132)$$

que l'on peut écrire :

$$g_t(i) = \frac{\Delta G_t^\theta}{RT \ln 10} \quad (133)$$

avec : $\log {}_m\gamma_i = g_t(i)$

On appellera $g_t(i)$, facteur enthalpique de transfert de la substance i .

Il est proportionnel à la différence des potentiels chimiques normaux de la substance i , dans le solvant S et dans l'eau.

$$g_t(i) = \frac{{}_S\mu_i^\theta - {}_W\mu_i^\theta}{2,3 RT} = \frac{{}_W, {}_S\delta\mu_i^\theta}{2,3 RT} \quad (134)$$

Avec ces notations, l'équation (130) s'écrit :

$${}_W, {}_S\delta pK_a = g_t(SH^+) + g_t(A^{Z-1}) - g_t(HA^Z) \quad (135)$$

Quand $z = 0$, comme le laisse prévoir la relation (129), si la constante diélectrique diminue, les forces d'origine électrostatique entre les ions de charges opposées augmentant, le pK_a doit augmenter de façon nette. C'est effectivement ce qu'on constate.

Quant au traitement quantitatif de ce problème, nous n'en dirons rien ici, si ce n'est que les relations établies par BORN (69) ne constituent qu'une première approximation (JUILLARD (8)).

Quand $z = 1$, et c'est le cas qui nous intéresse, l'équation (129) représente un processus isoélectrique, on pourrait donc s'attendre du seul point de vue électrostatique à un effet de solvant nul. Nous venons de voir que ce n'est pas le cas. Nous avons rapidement discuté ce comportement, dans les pages qui précèdent, en termes de structure du solvant et de l'ion lyonium SH^+ .

On a longtemps supposé que le proton, à cause de sa petite taille et de son aptitude à réagir avec un grand nombre d'espèces variées, pouvait être responsable de ce comportement "anormal". Il est donc fondamental de pouvoir séparer l'influence globale du milieu (${}_W, {}_S\delta pK$), en ses trois composantes thermodynamiques (équation 135).

La notion d'énergie libre de transfert d'une espèce ionique est donc utile.

La connaissance de Δg_t^θ pour le proton devrait fournir la base d'une échelle universelle d'activité de l'ion hydrogène ou de pH. C'est, d'autre part, la meilleure façon de mesurer l'affinité relative pour le proton (la "basicité") de deux milieux.

La littérature chimique de ces dernières années a vu s'accroître le nombre de mémoires traitant du problème de la détermination, voire même de la signification (70) des grandeurs de transfert des ions individuels, particulièrement de l'ion H^+ .

On en retient surtout la grande complexité de la question et la nécessité, à un moment ou à un autre du développement, de faire des hypothèses extrathermodynamiques. Ces dernières sont variées et conduisent à des résultats dont le moins qu'on puisse dire c'est qu'ils ne sont pas cohérents.

Nous allons exposer maintenant une approche du problème qui ne le résoud pas, bien sûr, mais qui à notre connaissance est originale, pour évaluer le facteur enthalpique de transfert de l'ion H^+ , de l'eau aux mélanges eau-acétone.

IV - 2 a/

Revenons aux cellules galvaniques décrites page 15 et comparons les grandeurs des tensions électriques réversibles $(U_{\text{rév}})_I$ et $(U_{\text{rév}})_{II}$, respectivement données par les relations (31) et (32) de la page 17. Il s'agit simplement, l'électrode de verre et la solution x étant inchangées, de substituer à l'électrode Ag,AgCl une électrode au calomel saturé dans laquelle, comme nous l'avons dit, le solvant est le même de part et d'autre de la jonction.

On obtient :

$$(U_{\text{rév}})_I - (U_{\text{rév}})_{II} = (\epsilon_c - \epsilon_{\text{Ag,AgCl}}^\theta) - \Phi_d + \frac{k}{F} \log a_{\text{Cl}^-} \quad (136)$$

On peut faire varier la concentration en ion H^+ dans le compartiment 4 (voir page 15) sans faire varier celle de Cl^- , la force ionique étant maintenue constante.

Ces conditions sont réalisées expérimentalement si la solution x est constituée par un mélange tampon de base et de son chlorhydrate, dans lequel la base est successivement une de celles que nous avons étudiées. Nous avons effectivement réalisé ces mesures expérimentales, elles sont rapportées en annexe.

On constate que si l'on trace la courbe représentative des variations de $(U_{\text{rév}})_I$ en fonction de $(U_{\text{rév}})_{II}$, c'est, dans chaque mélange étudié, une droite de pente unité.

Ceci signifie que la tension de diffusion ϕ_d est indépendante du pH dans la mesure où la force ionique est la même dans tous les tampons.

L'équation (135) permet d'évaluer ϵ_c par :

$$\epsilon_c = (U_{\text{rév}})_I - (U_{\text{rév}})_{II} + \epsilon_{\text{Ag,AgCl}}^\theta + \phi_d - \frac{k}{F} \log a_{\text{Cl}^-} \quad (137)$$

Nous mesurons $(U_{\text{rév}})_I$ et $(U_{\text{rév}})_{II}$.

Nous prenons pour $\epsilon_{\text{Ag,AgCl}}^\theta$ les valeurs déterminées par MOREL (17), ϕ_d pouvant éventuellement être calculé par l'équation (90) page 60, a_{Cl^-} pouvant être exprimé en première approximation par la loi de DEBYE et HÜCKEL, la molarité de Cl^- étant 10^{-3}M (nous considérons ici les chlorhydrates comme complètement dissociés).

La connaissance de ϵ_c est une étape importante, nous allons voir pourquoi.

IV - 2 c/

Si nous substituons au solvant w des compartiments 4 et 5 une phase s, les autres grandeurs et les électrodes restant invariantes, nous pouvons écrire les grandeurs de transfert suivantes, à partir de la définition des potentiels d'électrode (voir page 17).

$$F^{w,s}_\delta \epsilon_{\text{Ag,AgCl}}^\theta = {}^{w,s}_\delta \mu_{\text{H}^+}^\theta - {}^{w,s}_\delta \mu_{\text{Cl}^-}^\theta \quad (138)$$

$$F^{w,s}_\delta \epsilon_c = {}^{w,s}_\delta \mu_{\text{Cl}^-}(\text{sat}) - {}^{w,s}_\delta \mu_{\text{H}^+}^\theta \quad (139)$$

où les lettres ont leur signification habituelle, et où nous notons ${}^{w,s}_\delta \mu_{\text{Cl}^-}(\text{sat})$ la différence entre les potentiels chimiques de l'ion Cl^- dans une solution saturée dans le solvant w et dans le solvant s; il faut donc évaluer cette quantité ${}^{w,s}_\delta \mu_{\text{Cl}^-}(\text{sat})$.

Si les phases w et s sont chacune saturée en KCl, il existe entre les potentiels électrochimiques de Cl^- dans chacune des phases, la relation :

$${}^{w,s}_\delta \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} = 0 \quad (140)$$

Le potentiel électrochimique ($\tilde{\mu}_i$) d'une espèce ionique i qui porte la charge z_i est relié au potentiel réel α_i de l'ion et au potentiel électrique extérieur ψ de la phase, par l'équation :

$$\tilde{\mu}_i = \alpha_i + z_i F \psi \quad (141)$$

L'équation (139) devient alors :

$${}^{w,s}\delta\alpha_{Cl-} = -z_{Cl-} \cdot F {}^{w,s}\delta\psi \quad (142)$$

où ${}^{w,s}\delta\psi$ est la différence de potentiel de volta entre les phases w et s.

Le potentiel réel de l'ion i est relié au potentiel chimique μ_i de l'ion et au potentiel électrique de surface χ de la phase par l'équation :

$$\alpha_i = \mu_i + z_i F \chi \quad (143)$$

On peut donc écrire :

$${}^{w,s}\delta\alpha_{Cl-} = {}^{w,s}\delta\mu_{Cl-} + z_{Cl-} \cdot F \cdot {}^{w,s}\delta\chi \quad (144)$$

soit, en combinant avec (142) :

$${}^{w,s}\delta\mu_{Cl-} = -z_{Cl-} \cdot F \cdot ({}^{w,s}\delta\psi + {}^{w,s}\delta\chi) \quad (145)$$

qui conduit à :

$${}^{w,s}\delta\mu_{Cl-}(\text{sat}) = -z_{Cl-} \cdot F \cdot {}^{w,s}\delta\phi \quad (146)$$

où ${}^{w,s}\delta\phi$ est la différence des potentiels électriques internes des deux phases, on dit aussi différence de potentiel de Galvani.

Avant de poursuivre, il n'est peut-être pas inutile de rappeler la signification de ces différents potentiels électriques de phases.

Considérons une phase liquide homogène électriquement isolée dont la surface contiendrait un excès de charges électriques dû, soit à des ions, soit à des électrons. Cela crée un potentiel électrique qui est défini comme le travail nécessaire pour porter une charge unité d'une distance infinie jusqu'à la surface de la phase.

Ce potentiel ψ est le potentiel électrique extérieur ou potentiel de volta. Il dépend entièrement de la quantité et du signe des charges en excès.

La surface de la phase contient aussi habituellement une double couche électrique de dipôles orientés provoquant à la surface un potentiel χ indépendant de l'excès de charge.

Le potentiel électrique intérieur, ou potentiel de Galvani de la phase est donc :

$$\phi = \psi + \chi$$

il est défini comme le travail nécessaire pour transporter une charge unité de l'infini jusqu'à l'intérieur de la phase.

Si l'on porte la valeur de ${}^{w,s}\delta\mu_{Cl^-}(\text{sat})$ donnée par l'équation (146) dans les équations (137) et (138), on obtient : (avec $z_{Cl^-} = -1$)

$$F^{w,s}\delta\epsilon_c = F^{w,s}\delta\phi - {}^{w,s}\delta\mu_{H^+}^\theta \quad (147)$$

$$F^{w,s}\delta(\epsilon_c + \epsilon_{Ag,AgCl}^\theta) = F^{w,s}\delta\phi - {}^{w,s}\delta\mu_{Cl^-}^\theta \quad (148)$$

En introduisant dans ces équations les facteurs enthalpiques de transfert comme définis par l'équation (133), page 135, il vient :

$$g_t(H^+) = \frac{F}{2,3RT} {}^{w,s}\delta\phi - \frac{F}{2,3RT} {}^{w,s}\delta\epsilon_c \quad (149)$$

$$g_t(Cl^-) = \frac{F}{2,3RT} {}^{w,s}\delta\phi - \frac{F}{2,3RT} {}^{w,s}\delta(\epsilon_c + \epsilon_{Ag,AgCl}^\theta) \quad (150)$$

On peut donc de cette façon parvenir aux facteurs enthalpiques de transfert des ions individuels sans faire d'hypothèses extrathermodynamiques pour séparer l'énergie libre de transfert de HCl en ses composants ioniques.

Seulement, il apparaît en contre-partie une autre difficulté, c'est celle de la détermination de la différence de potentiel de Galvani. Or, les différences de potentiel existant entre deux points localisés dans deux phases différentes ne sont pas mesurables. Par contre, si les deux points considérés sont situés à l'intérieur d'une même phase, alors le potentiel électrique de surface s'élimine et la différence de potentiel de Galvani devient identique à la différence de potentiel de Volta qui, elle, est mesurable.

Beaucoup de tentatives ont été faites pour mesurer de façon reproductible et non équivoque la quantité $\delta\phi$, et malgré cela on n'a jamais pu conclure quoi que ce soit au sujet de la tension de Galvani entre deux phases en tant que grandeur expérimentale.

Il faut noter d'ailleurs que GUGGENHEIM (71) a, le premier, contesté l'existence d'une différence de potentiel entre deux phases en équilibre parce que, selon lui, dans une réaction électrochimique, le potentiel électrochimique thermodynamique

$\delta\tilde{\mu}_i = \delta\mu_i + zF\delta\phi$ ne peut pas être décomposé en une partie purement chimique, μ , et en une composante purement électrique, $zF\phi$, par des méthodes thermodynamiques. Néanmoins, STREHLOW (72) attribue une signification physique à la décomposition du potentiel électrochimique bien que celle-ci soit basée sur un modèle atomique non thermodynamique.

La différence de potentiel $w,s\delta\phi$ est donc définie comme l'énergie nécessaire pour transférer une charge unité de l'intérieur de la phase w , à l'intérieur de la phase s , la charge unité étant de telle nature qu'elle n'est soumise qu'à des forces purement électrostatiques, à l'exclusion de toutes forces chimiques. (Par forces chimiques il faut entendre aussi bien celles qui sont de nature électrique, telles que les forces de Van der Waals, que les énergies de liaison et les énergies de réseau éventuellement, par exemple dans les cristaux ioniques).

En un mot, le potentiel de Galvani, ϕ , est le potentiel que calculerait l'électrostatique à partir de la répartition macroscopique des unités de charge par unités de volume. Ce calcul a été fait dans le cas où une des phases est un métal, mais pas dans le cas où les deux phases sont liquides.

On peut espérer que dans les années à venir quelqu'un viendra à bout, soit de la détermination expérimentale, soit du calcul de $w,s\delta\phi$. Alors, les équations (149 et (150) permettront une mesure non équivoque des facteurs de transfert des ions individuels.

En attendant, nos mesures permettent de calculer les fonctions :

$$g_t(H^+) - \frac{w,s\delta\phi}{2,3RT/F} \quad ; \quad g_t(Cl^-) - \frac{w,s\delta\phi}{2,3RT/F}$$

et d'en déduire :

$$\{g_t(BH^+) - g_t(B)\} - \frac{w,s\delta\phi}{2,3RT/F}$$

qui, à la variation de la tension de Galvani près, permettent de comparer l'évolution de la solvation de l'ion H^+ , de l'ion Cl^- et de la solvation relative des espèces BH^+ et B .

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau XXXXI et sur la figure 41. (On a négligé la tension de diffusion ϕ_d , ce qui, compte tenu de notre dispositif expérimental, constitue une première approximation tolérable).

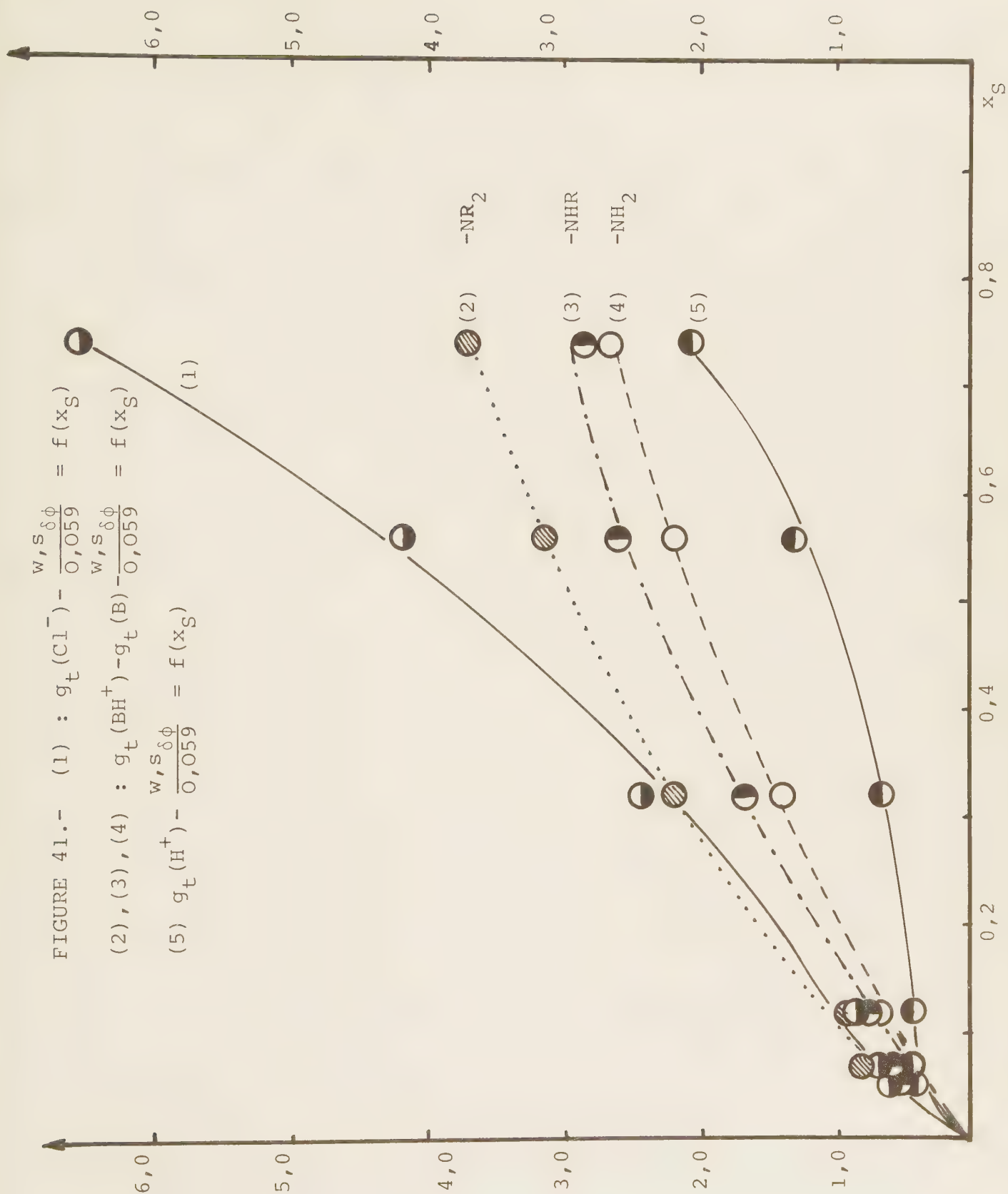
TABLEAU XXXXI

| % d'acétone | 15,6 | 20,0 | 30,0 | 60,0 | 80,0 | 90,0 |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $(U_{\text{rév}})_I - (U_{\text{rév}})_{II}$ | -0,149 | -0,147 | -0,135 | -0,097 | -0,047 | 0 |
| $\epsilon_{\text{Ag,AgCl}}^{\theta}$ | 0,210 | 0,206 | 0,195 ₅ | 0,141 | 0,051 | -0,044 |
| $\frac{2,3RT}{F} \log a_{\text{Cl}^-}$ | -0,179 ₇ | -0,179 ₉ | -0,180 ₂ | -0,182 ₂ | -0,185 ₀ | -0,187 ₉ |
| $\epsilon_c \neq \epsilon_c - \Phi_d$ | 0,240 | 0,238 ₉ | 0,240 ₇ | 0,226 ₂ | 0,189 ₀ | 0,143 ₉ |
| $w, s_{\delta \epsilon_c}$ | -0,025 ₃ | -0,027 ₁ | -0,025 ₃ | -0,039 ₈ | -0,077 ₀ | -0,122 |
| $g_t(\text{H}^+) - \frac{w, s_{\delta \phi}}{0,0592}$ | 0,43 | 0,46 | 0,43 | 0,67 | 1,30 | 2,06 |
| $w, s_{\delta \epsilon_{\text{Ag,AgCl}}^{\theta}}$ | -0,012 | -0,016 | -0,026 ₅ | -0,081 | -0,171 | -0,266 |
| $w, s_{\delta (\epsilon_c + \epsilon_{\text{Ag,AgCl}}^{\theta})}$ | -0,037 ₃ | -0,043 ₁ | -0,051 ₈ | -0,120 ₈ | -0,248 ₀ | -0,388 |
| $g_t(\text{Cl}^-) - \frac{w, s_{\delta \phi}}{0,0592}$ | 0,63 | 0,73 | 0,87 ₅ | 2,46 | 4,20 | 6,55 |
| $g_t(\text{BH}^+) - g_t(\text{B}) - \frac{w, s_{\delta \phi}}{0,0592}$ | | | | | | |
| -NH ₂ | 0,55 | 0,60 | 0,68 | 1,41 | 2,21 | 2,69 |
| -NHR | 0,53 | 0,58 | 0,75 | 1,67 | 2,62 | 2,88 |
| -NR ₂ | 0,59 | 0,82 | 0,97 | 2,20 | 3,16 | 3,71 |

Dans l'eau :

$$\epsilon_{\text{Ag,AgCl}}^{\theta} = 0,222$$

$$\epsilon_c = 0,266$$



C O N C L U S I O N
-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

La détermination des pK des anilines substituées par un radical méthyle ou un radical ^aéthyle, soit sur le noyau aromatique, soit sur le groupement fonctionnel, dans l'eau, les mélanges eau-acétone et l'acétone, nous a permis d'adapter un certain nombre de techniques expérimentales à ce problème particulier.

C'est ainsi que nous avons été amené à mesurer des tensions de cellules galvaniques avec ou sans jonction liquide. Nous avons aussi mesuré la conductibilité équivalente d'un certain nombre de sels de l'acide perchlorique et de ces bases. Nous avons préparé, au cours de cette étude, les chlorhydrates des anilines substituées étudiées. Enfin, nous avons étudié l'absorption de la lumière, dans le domaine des radiations visibles, par les solutions d'anilines dans le cas particulier de trois d'entre elles, l'ortho, la para et la méta-nitroaniline.

L'ensemble des résultats conduit à admettre dans les mélanges eau-acétone un comportement global de cette famille de bases analogue à celui qui a déjà été mis en évidence dans d'autres solvants mixtes, en particulier eau-éthanol et eau dioxane. Il est caractérisé en particulier par la possibilité de classer les amines aromatiques en trois familles, les primaires, les secondaires et les tertiaires, ce qui met en évidence l'importance du nombre d'atomes d'hydrogène portés par le groupement fonctionnel, en relation avec la solvation de la molécule neutre par l'acétone, et de l'ion acide conjugué par l'eau.

Le caractère particulier du proton présent dans l'équilibre acide-base est responsable de l'allure générale de la courbe de variation du pK_a en fonction de la teneur en solvant organique.

On doit retenir de cette étude deux conclusions :

- Le domaine de teneur en constituant organique du mélange solvant, situé entre 85 et 100 % (% en poids), est sans conteste le plus intéressant car il coexiste, d'une façon non précisée, les possibilités de solvation simultanée du proton par les deux constituants. Malheureusement, les résultats expérimentaux concernant ce domaine ne sont pas en rapport avec l'intérêt qu'ils devraient susciter. Leur petit nombre est beaucoup plus en rapport avec la complexité des déterminations.

- Notre connaissance de l'influence du solvant sur les équilibres acides-bases en particulier, et sur les caractéristiques thermodynamiques du transfert des ions d'un solvant à un autre en général, est fortement tributaire de notre connaissance de la différence de potentiel de Galvani entre deux phases liquides; or, ce problème est loin d'être résolu.

Plutôt que des conclusions définitives, nous préférons considérer ces deux derniers points comme des orientations nouvelles, éventuelles, dictées par l'étude que nous avons rapportée ici.

A N N E X E

-:-:-:-:-

DETAILS EXPERIMENTAUX

Ils sont rapportés dans les références :

(22) (37) (38) (39) (40) et (49)

Les tableaux en annexe rassemblent les valeurs de tensions électriques réversibles ($U_{\text{rév}})_I$ et ($U_{\text{rév}})_{II}$. Elles sont exprimées en millivolts. Chacune est la valeur moyenne d'au moins cinq mesures, parfois plus. Dans les plus mauvaises conditions, (mélanges à 80 et 90 % d'acétone), l'écart moyen peut atteindre, sans jamais dépasser, 5 mV. En général, il est égal à $\pm 1,5$ mV.

solution x. tampons Aniline (cb)
chlorhydrate d'Aniline (Cs)
avec $C_b = C_s = 10^{-3}M$

| EAU-ACETONE | 15,6 % | | 20 % | | 30 % | |
|-------------|--------|-------|--------|-----|--------|-------|
| | (1) | (2) | (1) | (2) | (1) | (2) |
| A | | | -22,5 | 125 | -12 | 128 |
| NMA | | | -31,5 | 118 | -10 | 130 |
| NEA | | | -53 | 90 | -36,5 | 99,5 |
| NNdEA | | | -125,5 | 22 | -105 | 33 |
| NMoT | -24,5 | 121,5 | | | | |
| NEoT | -48 | 99,5 | | | -18 | 116 |
| NNdMoT | -99,5 | 47 | | | -78,5 | 56,5 |
| NNdEoT | -184,5 | -33,5 | | | -150 | -17 |
| mT | -35 | 115,5 | | | -16 | 121,5 |
| NMmT | -49 | 99 | | | -26 | 110,5 |
| NEmT | -74,5 | 74 | | | -42 | 85 |
| NNdEmT | -166 | -13,5 | | | -125 | 7,5 |
| NMpT | -60 | 89 | | | -48,5 | 88,5 |
| NEpT | -89 | 57,5 | | | -69 | 67 |
| NNdEpT | -169 | -19,5 | | | -144,5 | -12,5 |

(1) (U_{rév})^I cellule type I page 15)
(2) (U_{rév})^{II} cellule type II page 15)

| EAU-ACETONE | 60 % | | 80 % | | 90 % | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | (1) | (2) | (1) | (2) | (1) | (2) |
| A | 66,5 | 164 | 162 | 205 | 233 | 240 |
| NMA | 75 | 171,5 | 169,5 | 214,5 | 241,5 | 243,5 |
| NEA | 54 | 153,5 | 155 | 204 | 229 | 236 |
| NNdEA | 5,5 | 103 | 110 | 158,5 | 186,5 | 196 |
| NEoT | 70 | 165,5 | 170,5 | 176 | 247 | 244,5 |
| NNdMoT | 24 | 122,5 | 130,0 | 216,5 | 215 | 212 |
| NNdEoT | -43 | 55,5 | 73 | 119 | 161,5 | 160,5 |
| mT | 60 | 154,5 | 154,5 | 200 | 237 | 232 |
| NMmT | 81 | 170 | 167,5 | 213 | 245,5 | 242 |
| NEmT | 47,5 | 142 | 148,5 | 194,5 | 227,5 | 225 |
| NNdEmT | -8,5 | 88,5 | 93 | 143 | 172,5 | 173 |
| NMpT | 33,5 | 134,5 | 144 | 192 | 222,5 | 218,5 |
| NEpT | 1 | 109,5 | 126,5 | 172,5 | 207,5 | 204,5 |
| NNdEpT | -22,5 | 70 | 76 | 125,5 | 157,5 | 156,5 |

| c_s % | 15,6 % | 30 % | 60 % | 80 % | 90 % |
|---------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 10^{-1} | 48,5 | 69,5 | 130,0 | 205,5 | |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 32,5 | 54,0 | 122,0 | | |
| 10^{-2} | - 1,5 | 20,0 | 91,5 | 178,0 | 245,0 |
| $7,5 \cdot 10^{-3}$ | -11,5 | 14,0 | 89,0 | | |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | -14,0 | 4,0 | 79,5 | 168,0 | 239,5 |
| $2,5 \cdot 10^{-3}$ | -30,0 | - 7,5 | 69,0 | 158,0 | 234,5 |
| 10^{-3} | -54,0 | -32,5 | 47,0 | 144,0 | 228,5 |
| $8 \cdot 10^{-4}$ | | | 40,5 | 136,5 | 218,5 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | -68,5 | | 29,0 | 125,0 | 209,0 |

$(U_{\text{rév}})_I$ Voir pages 15 et 42

Solution x :

tampons para toluidine (c_b) - Chlorhydrate de para toluidine (c_s)

$$\frac{c_b}{c_s} = 1$$

| c_s % | 15,6 % | 30 % | 60 % | 80 % | 90 % |
|---------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 10^{-1} | 98,0 | 112,0 | 168,5 | | |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 69,0 | 91,8 | 159,0 | | |
| 10^{-2} | 36,0 | 56,5 | 132,5 | 218,5 | 294,0 |
| $7,5 \cdot 10^{-3}$ | 31,0 | 50,5 | 129,0 | | |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 21,0 | 42,2 | 121,0 | 202,0 | 287,0 |
| $2,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,0 | 20,8 | 101,0 | 187,0 | 276,5 |
| 10^{-3} | -18,0 | | 75,5 | 164,0 | 259,0 |
| $8 \cdot 10^{-4}$ | -27,0 | | 66,0 | 159,5 | 253,5 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | | - 8,5 | 54,5 | 150,0 | 244,5 |

$(U_{\text{rév}})_I$ Voir pages 15 et 42

Solution x :

tampons ortho toluidine (c_b) - Chlorhydrate d'ortho toluidine

$$(c_s) \quad \frac{c_b}{c_s} = 1$$

Le groupe d'équations (46), (voir pages 24 et 55), a pu être résolu grâce à un calculateur WANG comportant 16 mémoires.

Nous donnons, dans la page suivante, le programme nécessaire, établi avec l'aide de G.DOUHERET.

Avant l'introduction des cartes perforées dans le décodeur, il faut introduire les paramètres ci-dessous dans les mémoires adéquates.

| <u>N° des mémoires</u> | <u>Code</u> | <u>Paramètre introduit</u> |
|------------------------|-------------|----------------------------|
| 0 | 60 | c_s |
| 1 | 61 | k |
| 2 | 62 | $(U_{rév})_I$ |
| 3 | 63 | ϵ^θ |
| 4 | 64 | A |
| 5 | 65 | β |
| 6 | 66 | $\log_e^{10}$ |
| 9 | 71 | a_i |
| 15 | 77 | $p^{s_{k_w}}$ |

| No. | Cmd | Code | Comment | No. | Cmd | Code | Comment |
|-----|------------|------|---|-----|----------|------|---|
| 00 | RD | 27 | | 40 | 7 | 67 | C_S |
| 01 | O | 60 | C_S | 41 | ENTER | 41 | |
| 02 | $\sqrt{x}$ | 44 | | 42 | RD | 27 | |
| 03 | SD | 26 | | 43 | 4 | 64 | A |
| 04 | 7 | 67 | $\sqrt{C_S}$ | 44 | ENTER | 41 | |
| 05 | RD | 27 | | 45 | 2 | 62 | 2 |
| 06 | O | 60 | C_S | 46 | ENTER | 41 | |
| 07 | $\log_e x$ | 42 | | 47 | REC AR | 51 | $1 + \beta a_i \sqrt{C_S}$ |
| 08 | ENTER | 41 | | 48 | $\div =$ | 47 | |
| 09 | RD | 27 | | 49 | CL AR | 50 | |
| 10 | 6 | 66 | $\log_e 10$ | 50 | ST D | 26 | |
| 11 | $\div =$ | 47 | | 51 | 11 | 73 | $\frac{2A\sqrt{C_S}}{1 + \beta a_i \sqrt{C_S}}$ |
| 12 | ST D | 26 | | 52 | RD | 27 | |
| 13 | 8 | 70 | $\log C_S$ | 53 | 8 | 70 | $\log C_S$ |
| 14 | RD | 27 | | 54 | -AL | 57 | $-\log C_S$ |
| 15 | 2 | 62 | $(U_{rév})_I$ | 55 | RD | 27 | |
| 16 | +AL | 56 | | 56 | 10 | 72 | $\frac{1}{k} \{ (u_{rév}) - \epsilon^\theta \}$ |
| 17 | RD | 27 | | 57 | +AL | 56 | |
| 18 | 3 | 63 | ϵ^θ | 58 | RD | 27 | |
| 19 | -AL | 57 | | 59 | 11 | 73 | $\frac{2A\sqrt{C_S}}{1 + \beta a_i \sqrt{C_S}}$ |
| 20 | ENTER | 41 | | 60 | +AL | 56 | |
| 21 | RD | 27 | | 61 | ST D | 26 | |
| 22 | 1 | 61 | k | 62 | 13 | 75 | $\log(H^+)$ |
| 23 | $\div =$ | 47 | | 63 | CL AL | 54 | |
| 24 | CL AL | 54 | | 64 | RD | 27 | |
| 25 | ST D | 26 | | 65 | 15 | 77 | $p^S K_W$ |
| 26 | 10 | 72 | $\frac{1}{k} \{ (U_{rév}) - \epsilon^\theta \}$ | 66 | -AR | 53 | |
| 27 | RD | 27 | | 67 | RD | 27 | |
| 28 | 7 | 67 | $\sqrt{C_S}$ | 68 | 13 | 75 | $\log(H^+)$ |
| 29 | ENTER | 41 | | 69 | -AR | 53 | |
| 30 | RD | 27 | | 70 | ST D | 26 | |
| 31 | 5 | 65 | β | 71 | 14 | 76 | $\log(OH^-)$ |
| 32 | ENTER | 41 | | 72 | CL AR | 50 | |
| 33 | RD | 27 | | 73 | STOP | 01 | |
| 34 | 9 | 71 | a_i | 74 | | | |
| 35 | x= | 46 | | 75 | | | |
| 36 | +AR | 52 | $\beta a_i \sqrt{C_S}$ | 76 | | | |
| 37 | 1 | 61 | $1 + \beta a_i \sqrt{C_S}$ | 77 | | | |
| 38 | +AR | 52 | | 78 | | | |
| 39 | RD | 27 | | 79 | | | |

List of operations.

| | | | |
|----|-----------------|----|---------------|
| 00 | Stop | 40 | Enter |
| 01 | Search | 41 | $\log_e x$ |
| 02 | Search & Return | 42 | e^x |
| 03 | Return | 43 | $\sqrt{x}$ |
| 04 | Test Sign | 44 | x^2 |
| 05 | Continue | 45 | $x =$ |
| 06 | Mark | 46 | $+ =$ |
| 07 | | 47 | |
| 10 | Store 0 | 50 | Clear AR |
| 11 | Store 1 | 51 | Recall AR |
| 12 | Store 2 | 52 | + AR |
| 13 | Store 3 | 53 | - AR |
| 14 | Recall 0 | 54 | Clear AL |
| 15 | Recall 1 | 55 | Recall AL |
| 16 | Recall 2 | 56 | + AL |
| 17 | Recall 3 | 57 | - AL |
| 20 | Test Overflow | 60 | 0 |
| 21 | Control | 61 | 1 |
| 22 | Read 1 | 62 | 2 |
| 23 | Read 2 | 63 | 3 |
| 24 | Write 1 | 64 | 4 |
| 25 | Write 2 | 65 | 5 |
| 26 | Store Dir | 66 | 6 |
| 27 | Recall Dir | 67 | 7 |
| 30 | Test Zero | 70 | 8 |
| 31 | | 71 | 9 |
| 32 | Store Ind | 72 | |
| 33 | Recall Ind | 73 | |
| 34 | | 74 | |
| 35 | | 75 | |
| 36 | | 76 | Clear Display |
| 37 | | 77 | Change Sign |

B I B L I O G R A P H I E

[illegible]

- (1) COX et Mc TIGUE *Austral. J. Chem. Soc.* 1967, 89, 4867
- (2) PARKER *Adv. Phys. Org. Chem.* 1967, 5, p.173
- (3) J.JUILLARD, N.SIMONET *Bull. Soc. Chim.* 1968, n° 5, p.1883
- (4) G.DOUSERET *Bull. Soc. Chim.* 1967, n° p.1412
- (5) R.THUAIRE *Bull. Soc. Chim.* 1966, p.3944
- (6) C.MOREAU *Bull. Soc. Chim.* 1968, n° 1, p.31
- (7) G.BONHOMME *Bull. Soc. Chim.* 1968, n° 1, p.60
- (8) J.JUILLARD *Thèse Docteur es Sciences*
Clermont-Ferrand 1968
- (9) VAN RYSELBERGHE *J. Electr. Chem.* 1961, n° 2, p.265
- (10) PRUE *Ionic Equilibria The international Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics*
R.A. ROBINSON Editor. (Vol.3)
- (11) E.A.GUGGENHEIM *Phil. Mag.* 1935, n°19, p.588
- (12) E.A.GUGGENHEIM, TURGEON *Trans. Far. Soc.* 1955, n°51, p.747
- (13) P.DEBYE, E.HÜCKEL *Physik. Z.*, 1923 24 p.185
(rapporté par KORTUM dans *Treatise on Electrochemistry*, p.176)
- (14) R.G.BATES, M.PAABO, R.A.ROBINSON *J. Phys. Chem.* 1963 67, p.1833
- (15) rapporté par KORTUM et BOCKRIS dans *Electrochemistry*
Elsevier Publishing Company 1951 p732
- (16) J.P.MOREL, P.SEGUELA, J.C.PARIAUD *C. R. Acad. Sci.* 1961 253 p.1326
- (17) J.P.MOREL *Bull. Soc. Chim.* 1965 11 p.3231
- (18) W.J.GELSEMA, C.L. de LIGNY
A.G.REMINJSE et H.A.BLIJLEVEN *Rec. Trav. Chim. PAYS BAS* 1966 85 647
- (19) W.J.GELSEMA, C.L. de LIGNY
H.A. BLIJLEVEN *Rec. Trav. Chim. PAYS BAS* 1967 86 852
- (20) HARNED *The Physical Chemistry Of Electrolytic Solutions* (Reinhold Publishing Co 3rd Ed.)

- (21) FEAKINS, FRENCH *J. Chem. Soc.* 1956 p.3168
- (22) A.COMTE *D.E.S. Clermont-Ferrand*, 1966
- (23) F.AUFAUVRE, A.COMTE *C.R. Acad. Sci.* 1966 263 p.618
- (24) F.N.KOZLENKO *Russ. J. Phys. Chem.* 1959 p.194
- (25) N.A.IZMAILOV, T.V.MOZHAROVA
Russ. J. Phys. Chem. 1960 p.814
- (26) K.SANSVED, H.HARANG *Kgl. Norake. Vid. Selks. Fork.* 1939
p.41
- (27) H.V.MALMSTAD, D.A.VANSALLO
Anal. Chem. 1959 31 p.862
- (28) R.M.FUOSS *J. Amer. Chem. Soc.* 1959 81 p.2659
- (29) R.M.FUOSS, C.A.KRAUSS *J. Amer. Chem. Soc.* 1933 55 p.476
- (30) R.M.FUOSS *J. Amer. Chem. Soc.* 1935 57 p.488
- (31) I.M.KOLTHOFF,
C.ROSEMBLUM *Acid-Base Indicators*
The Macmillan Compagny, New-York 1937
- (32) H.VON HABLAN, G.KORTUM *Z. Physik. Chem.* 1934 170 p.351
- (33) M.KILPATRICK, CM.JUDSON *J. Amer. Chem. Soc.* 1949 71 p.3110
- (34) M.KILPATRICK, C.A.AREMBERG
J. Amer. Chem. Soc. 1953 75 p.3812
- (35) ROBINSON et STOKES *Electrolytes solutions*
London Butterworths Scientific Public
(2nd Edition) 1959
- (36) WALTER J.HAMER *Editions - The Structure of Electro-*
lytic solutions - John Wiley and Sons
Inc Publishers 1959
- (37) F.AUFAUVRE, M.L.DONDON *Bull. Soc. Chim.* 1964 p.76
- (38) F.AUFAUVRE, M.DANTONNET
M.L.DONDON *Bull. Soc. Chim.* 1965 n°12, p.3566
- (39) F.AUFAUVRE, A.COMTE *C.R. Acad. Sci.* 263 p.618 (1966)
- (40) F.AUFAUVRE, F.RIVA *C.R. Acad. Sci.* 263 p.565 (1966)
- (41) MELVIN S.NEWMAN Editors *Steric Effects in Organic Chemistry*
John Wiley & Sons, Inc. New York 1956

- (42) D.D.PERRIN *Dissociation Constants of Organic Bases in aqueous Solution*
Butterworths London 1965
- (43) LANDOLT-BORNSTEIN *Tables de Constantes*
Springer-Verlag Berlin 1959
- (44) J.F.COETZEE et Me GUIRE *Phys. Chem* 1963 67 p.1810
- (45) J.F.COETZEE, G.R.PADMANABHAN
G.P.GUNINGHAM *Talanta Vol. 11, n° 2 p.93 - 104*
- (46) J.F.COETZEE, G.PADMANABHAN
J. Phys. Chem. 1962, 66, 1708
- (47) P.KARRER *Organic Chemistry*
4th Edition - Elsevier New York 1950
- (48) P.KUYSKENS *Ind. Chim. Belge - 1965 - t. 30 n°8*
- (49) F.RIVA *D.E.S. Clermont-Ferrand* 1966
- (50) R.REYNAUD *Bull. Soc. Chim.* 1967 p.4597
- (51) G.DOHERET *Bull. Soc. Chim.* 1967 p.1412
- (52) R.GLOVER *J. Amer. Chem. Soc.* 1965 87 (5275)
- (53) R.GABORIAUX *Ann. Chim. t. 2* 1967, n° 4
- (54) A.S.QUIST, W.L.MARSHALL *J. Phys. Chem.* 72, 1968, p.1536
- (55) SHEDLOVSKY *Dans "An international Electrolytes symposium" PESCE Editor Pergamon Press*
1962
- (56) N.A.IZMAILOV - IZMAILOVA
Russ. J. Phys. Chem. 1955, 29, p.1050
- (57) C.L. de LIGNY *Rec. Trav. Chim.* 1960, 79, p.731
- (58) B.GUTBEZAHH - E.GRUNWALD
J. Amer. Chem. Soc. 75, 1953, p.559
- (59) MERLE, DOHERET, DONDON
Bull. Soc. Chim. 1966, p.159
- (60) M.PAABO, R.G.BATES et R.A.ROBINSON
J. Phys. Chem. 1966, 70, 247
- (61) E.SAGER, R.A.ROBINSON et R.G.BATES
J. res. Natl. Bur. Std. 1964, 68 A
p.30 305

- (62) K.KUNDU, A.L.DE, M.N.DAS *rapporté par BATES dans (64)*
- (63) E.BRAUDE et E.STERN *J. Chem. Soc. 1948, p.1976)*
- (64) BATES *Hydrogen Bonded solvents systems, 1968*
p.4986 Edited by A.K.Covington and
P.Jones (Taylor & Francis Ltd
London 1968)
- (65) BATES *Determination of pH*
John WILEY and Sons, New-York 1964
- (66) E.KING *Acid. Base Equilibria*
Pergamon Press, London 1965
- (67) B. OWEN *J. Amer. Chem. Soc. 54, 1758*
- (68) GRUNWALD et BERKOWITZ *J. Amer. Chem. Soc. 1955, 73, 4939*
- (69) BORN *J. Physik, 1920, 1, 45*
- (70) De LIGNY *Rec. Trav. Chim. 1967, 86, n°10 p.952*
- (71) GUGGENHEIM *J. Phys. Chem. 33, 842 (1929)*
J. Phys. Chem. 34, 1758 (1930)
- (72) STREHLOW *Z. Electrochem, 56, 119 (1952)*
- (73) WERNER *Technique of Organic Chemistry*
tome VII
WEISSBERGER. Interscience 3ème Edit.
New York 1960

Série : E

N° : 111

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Fd, le 11 septembre 1969

Le Doyen,

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'J. Saurel', written over a horizontal line.

J. SAUREL





